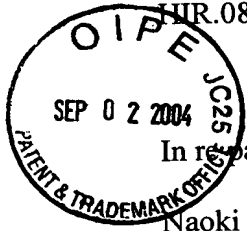


Docket No. PTGF-03095

HR.083



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re patent application of

Naoki Yoshimura et al.

Serial No.: 10/722,563

Group Art Unit: 2826

Filing Date: November 28, 2003

Examiner: Unknown

For: LIGHT EMITTING APPARATUS AND LIGHT EMITTING METHOD
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of Japanese Application Number 2002-349286
filed on November 29, 2002, upon which application the claim for priority is based.
Acknowledgment of receipt is respectfully requested.

Respectfully submitted,

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Sean M. McGinn".

Sean M. McGinn
Registration No. 34,386

Date: 9/2/04

McGinn & Gibb, PLLC
Intellectual Property Law
8321 Old Courthouse Road, Suite 200
Vienna, VA 22182-3817
(703) 761-4100
Customer No. 21254

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 2 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 4 9 2 8 6
Application Number:

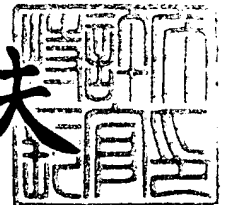
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 4 9 2 8 6]

出 願 人 豊田合成株式会社
applicant(s): 独立行政法人物質・材料研究機構

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 1 1 3 8

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 PTG02068

【提出日】 平成14年11月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09K 11/78
C09K 11/79
C09K 11/80

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合
成株式会社内

【氏名】 吉村 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合
成株式会社内

【氏名】 末広 好伸

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合
成株式会社内

【氏名】 高橋 祐次

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合
成株式会社内

【氏名】 太田 光一

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質
・材料研究機構内

【氏名】 三友 護

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 0 7 東北大学大学院工
学研究科内

【氏名】 遠藤 忠

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 0 7 東北大学大学院工
学研究科内

【氏名】 小松 正和

【特許出願人】

【識別番号】 000241463

【氏名又は名称】 豊田合成株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 301023238

【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構

【代理人】

【識別番号】 100071526

【弁理士】

【氏名又は名称】 平田 忠雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 038070

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0100273

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光装置及び発光方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 発光波長が 360 nm～550 nm の範囲にある発光素子と

希土類元素を賦活させた酸窒化物の蛍光体とを備え、

前記発光素子の光の一部は前記蛍光体により波長変換されて放出される

ことを特徴とする発光装置。

【請求項 2】 前記発光素子の発光波長は、450 nm～550 nm の範囲にあって、前記波長変換された光と、前記発光素子の光の他の一部とが混合されて放出されることにより白色系の発光をする

ことを特徴とする請求項 1 に記載の発光装置。

【請求項 3】 前記酸窒化物は、アルファサイアロンを母体材料とする酸窒化物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の発光装置。

【請求項 4】 前記蛍光体は粉体又は粒体であって、光透過性材料に含有されている

ことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の発光装置。

【請求項 5】 前記発光素子は、3 族窒化物系化合物半導体発光素子である

ことを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の発光装置。

【請求項 6】 前記蛍光体は、一般式 $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}:\text{Re}_l\text{yRe}_2\text{z}$ で示され、アルファサイアロンに固溶する金属 Me (Me は、Li、Ca、Mg、Y、又は La と Ce を除くランタニド金属の一種若しくは 2 種以上) の一部若しくはすべてが、発光の中心となるランタニド金属 Re1 (Re1 は、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、又は Er の一種若しくは 2 種以上)、又はランタニド金属 Re1 及び共賦活材としてのランタニド金属 Re2 (Re2 は Dy) で置換されて成る

ことを特徴とする請求項 1 に記載の発光装置。

【請求項 7】 前記金属 Me が二価のとき、 $0.6 < m < 3.0$ 、かつ $0 \leq n < 1.5$ である

ことを特徴とする請求項 6 に記載の発光装置。

【請求項 8】 前記金属 Me が三価のとき、 $0.9 < m < 4.5$ 、かつ $0 \leq n < 1.5$ である

ことを特徴とする請求項 6 に記載の発光装置。

【請求項 9】 前記蛍光体は、 $m=1.5$ 、 $n=0.75$ であり、組成式 $\text{Me}_x\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{O}_{0.75}\text{N}_{15.25}:\text{Re}_y\text{Re}_{2z}$ において、 $0.3 < x+y < 0.75$ 、かつ $0.01 < y+z < 0.7$ (ただし、 $y > 0.01$ 、 $0.0 \leq z < 0.1$) である

ことを特徴とする請求項 6 に記載の発光装置。

【請求項 10】 前記蛍光体は、 $m=1.5$ 、 $n=0.75$ であり、組成式 $\text{Me}_x\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{O}_{0.75}\text{N}_{15.25}:\text{Re}_y\text{Re}_{2z}$ において、 $0.3 < x+y+z < 1.5$ 、 $0.01 < y < 0.7$ 、かつ $0.0 \leq z < 0.1$ である

ことを特徴とする請求項 6 に記載の発光装置。

【請求項 11】 前記金属 Me が Ca である

ことを特徴とする請求項 6 に記載の発光装置。

【請求項 12】 前記蛍光体は、式 $(\text{Ca}_x, \text{M}_y)(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ で示される Ca- α -サイアロンの Ca 位置を部分的に他の金属 M で置換した構造をもつ α -サイアロンが 40 質量%以上 90 質量%以下、 β -サイアロンが 5 質量%以上 40 質量%以下、未反応の窒化ケイ素が 5 質量%以上 30 質量%以下の粉末から成るサイアロン系蛍光体 (ただし、M は、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、Er から選ばれた一種または 2 種以上の金属であり、 $0.05 < (x+y) < 0.3$ 、 $0.02 < x < 0.27$ 、 $0.03 < y < 0.3$) である)

ことを特徴とする請求項 1 に記載の発光装置。

【請求項 13】 前記粉末全体の化学組成が、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-a}(\text{M}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{AlN})$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-b}(\text{CaO} \cdot 3\text{AlN})$ および $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-c}(\text{AlN} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ の 3 本の組成線から成る範囲内で、 $4 \times 10^{-3} < a < 4 \times 10^{-2}$ 、 $8 \times 10^{-3} < b < 8 \times 10^{-2}$ および $10^{-2} < c < 10^{-1}$ の範囲内である

ことを特徴とする請求項 12 に記載の発光装置。

【請求項 14】 発光波長が 360 nm ~ 550 nm の範囲にある発光素子と、

セリウムイオンを賦活したランタン窒化ケイ素による蛍光体とを備え、
前記発光素子の光の一部は前記蛍光体により波長変換されて放出される
ことを特徴とする発光装置。

【請求項 15】 前記蛍光体は、一般式 $\text{La}_{1-x}\text{Si}_3\text{N}_5: x\text{Ce}$ (賦活量 x は、 $0 < x < 1$) で示され、ランタンイオンサイトに固溶置換によりセリウムイオンが賦活されている

ことを特徴とする請求項 14 に記載の発光装置。

【請求項 16】 前記賦活量 x が $0.1 < x < 0.5$ であり、紫外線励起蛍光体である

ことを特徴とする請求項 14 に記載の発光装置。

【請求項 17】 前記賦活量 x が $0.0 < x < 0.2$ であり、電子線励起蛍光体である

ことを特徴とする請求項 14 に記載の発光装置。

【請求項 18】 前記蛍光体は、青色発光を示す

ことを特徴とする請求項 14 ～ 17 のいずれかに記載の発光装置。

【請求項 19】 発光波長が $360 \text{ nm} \sim 550 \text{ nm}$ の範囲にある発光素子の光を、希土類元素を賦活させた酸窒化物からなる蛍光体に照射してその一部を波長変換し、この波長変換された光と前記発光素子の光の他の一部とを混合して放出する発光装置の発光方法であって、

前記発光素子を間欠的に点灯する

ことを特徴とする発光方法。

【請求項 20】 発光波長が $360 \text{ nm} \sim 550 \text{ nm}$ の範囲にある発光素子の光を、セリウムイオンを賦活したランタン窒化ケイ素からなる蛍光体に照射してその一部を波長変換し、この波長変換された光と前記発光素子の光の他の一部とを混合して放出する発光装置の発光方法であって、

前記発光素子を間欠的に点灯する

ことを特徴とする発光方法。

【請求項 21】 前記発光素子の点灯時間を調整することにより、前記発光装置の発光色を調整する

ことを特徴とする請求項 19 又は 20 に記載の発光方法。

【請求項 22】 前記発光素子の発光波長は 480 nm～550 nm の範囲にあって、前記発光色は白色系である

ことを特徴とする請求項 19 または 20 に記載の発光方法。

【請求項 23】 前記発光素子は、3 族窒化物系化合物半導体発光素子である

ことを特徴とする請求項 19～22 のいずれかに記載の発光方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、防災照明若しくは信号灯などの信頼性が要求される分野、車載照明や液晶のバックライトのように小型軽量化が望まれる分野、また、駅の行き先案内板などのように視認性が必要とされる分野などに適用される発光装置及び発光方法に関し、詳しくは、発光素子と蛍光体とを組み合わせた発光装置及び発光方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

発光素子の光の一部を蛍光体により波長変換し、この波長変換された光と波長変換されない発光素子の光とを混合して放出することより、発光素子の光と異なる発光色を発光する発光装置が開発されている。

【0003】

例えば、発光素子として青色系の光を発光する 3 族窒化物系化合物半導体発光素子を用い、蛍光体としてセリウム (Ce) を賦活したイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体 (YAG) を用いた発光装置が市販されている。この発光装置では、例えば、発光素子をリードフレームのカップ部に載置し、当該カップ部に蛍光体 (YAG) を分散させた光透過性材料を充填することにより、発光素子の光放出方向に蛍光体層が形成される。この構成では、発光素子の光の一部は、蛍光体層を通過する際、蛍光体 (YAG) に吸収されて波長変換されたのち放射され、その他の光は蛍光体に吸収されることなく蛍光体層を透過して放射

される。そして、これら 2 種類の光が混合されることにより白色系の発光が得られる。

【0004】

また、蛍光体としては、ケイ酸塩、リン酸塩（例えばアパタイトなど）、さらにアルミン酸塩を母体材料とし、これら母体材料に遷移金属若しくは希土類金属を賦活させた蛍光体が、広く知られている。

【0005】

一方、窒化物若しくは酸窒化物を母体材料とした遷移金属若しくは希土類金属賦活の蛍光体は、さほど知られていない。

【0006】

窒化物蛍光体としては、例えば、マンガン活性窒化アルミニウム（特許文献 1 参照）や希土類元素により活性化させたマグネシウム窒化ケイ素（ MgSiN_2 ）（非特許文献 1 参照）がある。最近では、歪んだウルツ型構造を有する ZnSiN_2 に Mn を賦活させた赤色蛍光体（非特許文献 2 参照）や CaSiN_2 に Eu を賦活させた赤色蛍光体（非特許文献 3 参照）、さらに、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ に Eu を賦活させた蛍光体などが報告されているのみである。

【0007】

酸窒化物蛍光体については、ベータサイアロンを母体材料とする蛍光体（特許文献 2 参照）をはじめ、ケイ酸塩鉱物やアパタイト構造を有する Y-Si-O-N 系複合酸窒化ケイ素に Ce を賦活させた蛍光体（非特許文献 4 参照）や、ベータアルミナ構造を有する $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_{11}\text{O}_{16}\text{N}$ 蛍光体（非特許文献 5 及び非特許文献 6 参照）が報告されている。最近では、オキシナイトライドガラスを母体材料とする蛍光体が提案されているのみである（特許文献 3 及び特許文献 4 参照）。

【0008】

ところで、防災照明若しくは信号灯などの信頼性が要求される分野、車載照明や液晶のバックライトのように小型軽量化が望まれる分野、また、駅の行き先案内板などのように視認性が必要とされる分野などには、白色 LED (Light Emitting Diode) が用いられてきている。この白色 LED の発光色、すなわち白色光は、光の混色により得られるものであり、発光源である波長 450～550 nm の

I n G a N系の青色 L E Dが発する青色光と、蛍光体が発する黄色光とを混合したものである。

【 0 0 0 9 】

このような白色 L E Dに適当な蛍光体としては、組成式：

$(Y, Gd)_3(A1, Ga)_3O_{12}$ で示される Y A G系酸化物に C e をドープした蛍光体が最もよく用いられている。この蛍光体は、発光源である I n G a N系の青色 L E Dチップの表面に薄くコーティングされ、前述した原理によって白色系に発光する。

【 0 0 1 0 】

【特許文献 1】

ドイツ特許第 7 8 9 , 8 9 0 号明細書

【特許文献 2】

特開昭 6 0 - 2 0 6 8 8 9 号公報

【特許文献 3】

特開 2 0 0 1 - 2 1 4 1 6 2 号公報

【特許文献 4】

特開 2 0 0 2 - 7 6 4 3 4 号公報

【非特許文献 1】

「Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Master」17 (8) , 1431-5 (1981)

【非特許文献 2】

T. Endo et al. 「High pressure synthesis of "periodic compound" and its optical and electrical properties」, In T. Tsuruta, M. Doyama and Seno (Editors) , New Functionality Materials, Volume C, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 107 - 112 (1993)

【非特許文献 3】

S. S. Lee et al. 「Photoluminescence and Electroluminescence Characteristic of $CaSiN_2:Eu$ 」, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 3241, 75 - 83 (1997)

【非特許文献 4】

J. W. H. van Krevel et al. 「Long wavelength Ce^{3+} emission in Y-Si-O-N materials」, J. Alloys and Compounds, 268, 272-277 (1998)

【非特許文献 5】

H. Hintzen et al. 「On the Existence of Europium Aluminum Oxynitrides with a Magnetoplumbite or β -Alumina-Type Structure」, J. Solid State Chem., 142, 48-50 (1999)

【非特許文献 6】

S. R. Jansen et al. 「Eu-Doped Barium Aluminum Oxynitride with β -Alumina-Type Structure as New Blue-Emitting Phosphor」, J. Electrochem. Soc., 146, 800-806 (1999)

【0 0 1 1】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来の発光装置において、白色 LED として実用化されている装置としては、前述したように青色 LED と YAG:Ce を組み合わせたものである。この発光装置の場合、発光色に赤色成分が少なく、赤色の演色性が低下するという問題がある。

【0 0 1 2】

また、酸化物系蛍光体は、一般に、励起波長が 400 nm を越えると、スペクトル強度が著しく減少するという欠点を有している。したがって、InGaN 系の青色 LED のチップ表面に YAG 系酸化物からなる蛍光体をコーティングして得られる白色 LED は、蛍光体である YAG 系酸化物の励起エネルギーと、光源の青色 LED の励起エネルギーとが一致せず、励起エネルギーが効率よく変換されないため、白色 LED の高輝度化を図ることは難しいという問題がある。

【0 0 1 3】

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、通常の白色 LED よりも赤色を鮮やかに発色する（赤色の演色性を高くする）ことができ、また高輝度化を図ることができる発光装置及び発光方法を提供することを目的とする。

【0 0 1 4】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明の発光装置は、発光波長が 3 6 0 n m ~ 5 5 0 n m の範囲にある発光素子と、希土類元素を賦活させた酸窒化物の蛍光体とを備え、前記発光素子の光の一部は前記蛍光体により波長変換されて放出されることを特徴としている。

【 0 0 1 5 】

また、本発明の好ましい一態様として、前記発光素子の発光波長は、4 5 0 n m ~ 5 5 0 n m の範囲にあって、前記波長変換された光と、前記発光素子の光の他の一部とが混合されて放出されることにより白色系の発光をすることを特徴としている。

【 0 0 1 6 】

また、本発明の好ましい一態様として、前記酸窒化物は、アルファサイアロンを母体材料とする酸窒化物であることを特徴としている。

【 0 0 1 7 】

また、本発明の好ましい一態様として、前記蛍光体は粉体又は粒体であって、光透過性材料に含有されていることを特徴としている。

【 0 0 1 8 】

また、本発明の好ましい一態様として、前記発光素子は、3 族窒化物系化合物半導体発光素子であることを特徴としている。

【 0 0 1 9 】

また、本発明の好ましい一態様として、前記蛍光体は、一般式 $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}:\text{Re}_1\text{yRe}_2\text{z}$ で示され、アルファサイアロンに固溶する金属 Me (Me は、Li、Ca、Mg、Y、又は La と Ce を除くランタニド金属の一種若しくは 2 種以上) の一部若しくはすべてが、発光の中心となるランタニド金属 Re1 (Re1 は、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、又は Er の一種若しくは 2 種以上)、又はランタニド金属 Re1 及び共賦活材としてのランタニド金属 Re2 (Re2 は Dy) で置換されて成ることを特徴としている。

【 0 0 2 0 】

また、本発明の好ましい一態様として、前記金属 Me が二価のとき、 $0.6 < m < 3.0$ 、かつ $0 \leq n < 1.5$ であることを特徴としている。

【 0 0 2 1 】

また、本発明の好ましい一態様として、前記金属Meが三価のとき、 $0.9 < m < 4.5$ 、かつ $0 \leq n < 1.5$ であることを特徴としている。

【 0 0 2 2 】

また、本発明の好ましい一態様として、前記蛍光体は、 $m=1.5$ 、 $n=0.75$ であり、組成式： $\text{Me}_x\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{O}_{0.75}\text{N}_{15.25}:\text{Re}_y\text{Re}_2\text{Z}$ において、 $0.3 < x+y < 0.75$ 、かつ $0.01 < y+z < 0.7$ （ただし、 $y > 0.01$ 、 $0.0 \leq z < 0.1$ ）であることを特徴としている。

【 0 0 2 3 】

また、本発明の好ましい一態様として、前記蛍光体は、 $m=1.5$ 、 $n=0.75$ であり、組成式： $\text{Me}_x\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{O}_{0.75}\text{N}_{15.25}:\text{Re}_y\text{Re}_2\text{Z}$ において、 $0.3 < x+y+z < 1.5$ 、 $0.01 < y < 0.7$ 、かつ $0.0 \leq z < 0.1$ であることを特徴としている。

【 0 0 2 4 】

また、本発明の好ましい一態様として、前記金属MeがCaであることを特徴としている。

【 0 0 2 5 】

また、本発明の好ましい一態様として、前記蛍光体は、 $m=1.5$ 、 $n=0.75$ であり、組成式： $\text{Me}_x\text{Si}_{10.75}\text{Al}_{2.25}\text{O}_{0.75}\text{N}_{5.25}:\text{Re}_y\text{Re}_2\text{Z}$ において、 $0.3 < x+y+z < 1.5$ 、 $0.01 < y < 0.7$ 、かつ $0.0 \leq z < 0.1$ であることを特徴としている。

【 0 0 2 6 】

また、本発明の好ましい一態様として、前記蛍光体は、式 $(\text{Ca}_x, \text{M}_y)(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ で示されるCa-アルファサイアロンのCa位置を部分的に他の金属Mで置換した構造をもつアルファサイアロンが40質量%以上90質量%以下、ベータサイアロンが5質量%以上40質量%以下、未反応の窒化ケイ素が5質量%以上30質量%以下の粉末から成るサイアロン系蛍光体（ただし、Mは、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、Erから選ばれた一種または2種以上の金属であり、 $0.05 < (x+y) < 0.3$ 、 $0.02 < x < 0.27$ 、 $0.03 < y < 0.3$ ）であることを特徴としている。

さらに好ましくは、前記蛍光体は、式 $(\text{Ca}_x, \text{M}_y)(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ で示される

Ca-アルファサイアロンのCa位置を部分的に他の金属Mで置換した構造をもつアルファサイアロンが50質量%以上90質量%以下、ベータサイアロンが5質量%以上30質量%以下、未反応の窒化ケイ素が5質量%以上20質量%以下の粉末から成るサイアロン系蛍光体（ただし、Mは、Ce、Eu、Ybから選ばれた一種または2種以上の金属であり、 $0.15 < (x + y) < 0.3$ 、 $0.10 < x < 0.25$ 、 $0.05 < y < 0.15$ ）であることを特徴としている。

【0027】

また、本発明の好ましい一態様として、前記粉末全体の化学組成が、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-a}(\text{M}_2\text{O}_3\cdot 9\text{AlN})$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-b}(\text{CaO}\cdot 3\text{AlN})$ および $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-c}(\text{AlN}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ の3本の組成線から成る範囲内で、 $4 \times 10^{-3} < a < 4 \times 10^{-2}$ 、 $8 \times 10^{-3} < b < 8 \times 10^{-2}$ および $10^{-2} < c < 10^{-1}$ の範囲内であることを特徴としている。

【0028】

また、本発明の好ましい一態様として、前記蛍光体は、一般式 $\text{La}_{1-x}\text{Si}_3\text{N}_5\text{: xCe}$ （賦活量xは、 $0 < x < 1$ ）で示され、ランタンイオンサイトに固溶置換によりセリウムイオンが賦活されていることを特徴としている。

【0029】

また、本発明の好ましい一態様として、前記賦活量xが $0.1 < x < 0.5$ であり、紫外線励起蛍光体であることを特徴としている。

【0030】

また、本発明の好ましい一態様として、前記賦活量xが $0.0 < x < 0.2$ であり、電子線励起蛍光体であることを特徴としている。

【0031】

また、本発明の好ましい一態様として、蛍光体 $\text{La}_{1-x}\text{Si}_3\text{N}_5\text{: xCe}$ （賦活量xは、 $0 < x < 1$ ）は、青色発光を示すことを特徴としている。

【0032】

また、本発明の発光方法は、発光波長が360nm～550nmの範囲にある発光素子の光を、希土類元素を賦活させた酸窒化物からなる蛍光体に照射してその一部を波長変換し、この波長変換された光と前記発光素子の光の他の一部とを混合して放出する発光装置の発光方法であって、前記発光素子を間欠的に点灯す

ることを特徴としている。

【0 0 3 3】

また、本発明の発光方法は、発光波長が 3 6 0 n m ~ 5 5 0 n m の範囲にある発光素子の光を、セリウムイオンを賦活したランタン窒化ケイ素からなる蛍光体に照射してその一部を波長変換し、この波長変換された光と前記発光素子の光の他の一部とを混合して放出する発光装置の発光方法であって、前記発光素子を間欠的に点灯することを特徴としている。

【0 0 3 4】

また、本発明の好ましい一態様として、前記発光素子の点灯時間を調整することにより、前記発光装置の発光色を調整することを特徴としている。

【0 0 3 5】

また、本発明の好ましい一態様として、前記発光素子の発光波長は 4 8 0 n m ~ 5 5 0 n m の範囲にあつて、前記発光色は白色系であることを特徴としている。

【0 0 3 6】

また、本発明の好ましい一態様として、前記発光素子は、3 族窒化物系化合物半導体発光素子であることを特徴としている。

【0 0 3 7】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0 0 3 8】

(第 1 の実施の形態)

図 1 は、本発明の第 1 の実施の形態に係る発光装置である砲弾型 L E D の構成を示す図である。

【0 0 3 9】

この図 1 に示す砲弾型 L E D 1 は、リードフレーム 3 0 に設けられたカップ部 3 3 に接着剤 2 0 により発光素子 1 0 がマウントされ、この発光素子 1 0 の p 電極及び n 電極にリードフレーム 3 0、3 1 に接続されたワイヤ 4 0、4 1 がボンディングされ、また、カップ部 3 3 に、蛍光体 3 6 を一様に分散させたエポキシ

樹脂（以下、蛍光体樹脂という）35が充填され、この発光素子10、リードフレーム30、31の一部、及びワイヤ40、41が、エポキシ樹脂からなる封止レジン50により封止されることによって構成されている。このLED1は、白色系で発光し、例えば、導光体と組み合わせて面状光源、線状光源に利用することができ、また、各種表示装置等にも利用することができる。

【0040】

ここで、本発明の特徴要素である発光素子10と蛍光体36について詳細に説明を行う。

【0041】

まず、発光素子10は、その発光波長が360nm～550nmの範囲にあるものが用いられる。かかる波長範囲の光は、後述の蛍光体36を高効率で励起し、発光させることが可能である。発光素子10の選択においては、後述の蛍光体36の励起ピーク及び発光色、並びに発光装置1全体から発光される光の色が考慮される。白色系の発光を得ようとするれば、発光波長が450nm～550nmの範囲にある発光素子を用いることが好ましく、さらに好ましくは発光波長が450nm～500nmの範囲にある発光素子を用いる。発光波長（発光色）の異なる発光素子を用いれば、発光装置1から放射される光の色を変化させることができる。

【0042】

また、発光素子10の形成材料は特に限定されるものではない。3族窒化物系化合物半導体層を備える発光素子、即ち、3族窒化物系化合物半導体発光素子を好適に用いることができる。3族窒化物系化合物半導体は、一般式として $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ （ $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$ ）で表され、AlN、GaN及びInNのいわゆる2元系、 $Al_xGa_{1-x}N$ 、 $Al_xIn_{1-x}N$ 及び $Ga_xIn_{1-x}N$ （以上において $0 < x < 1$ ）のいわゆる3元系を包含する。3族元素の一部を、ボロン（B）、タリウム（Tl）等で置換しても良く、また、窒素（N）の一部もリン（P）、ヒ素（As）、アンチモン（Sb）、ビスマス（Bi）等で置換できる。発光素子10の素子機能部分は、上記2元系若しくは3元系の3族窒化物系化合物半導体より構成することが好ましい。

【0043】

3族窒化物系化合物半導体は、任意のドーパントを含むものであっても良い。n型不純物として、Si、Ge、Se、Te、C等を用いることができる。p型不純物として、Mg、Zn、Be、Ca、Sr、Ba等を用いることができる。なお、p型不純物をドーピングした後に3族窒化物系化合物半導体を電子線照射、プラズマ照射若しくは炉による加熱にさらすことができる。

【0044】

3族窒化物系化合物半導体は、有機金属気相成長法(MOCVD法)のほか、周知の分子線結晶成長法(MBE法)、ハライド系気相成長法(HVPE法)、スパッタ法、イオンプレーティング法、電子シャワー法等によっても形成することができる。

【0045】

3族窒化物系化合物半導体層を成長させる基板の材質は、3族窒化物系化合物半導体層を成長させられるものであれば特に限定されないが、例えば、サファイア、スピネル、シリコン、炭化シリコン、酸化亜鉛、リン化ガリウム、ヒ化ガリウム、酸化マグネシウム、酸化マンガン、3族窒化物系化合物半導体単結晶などを基板の材料として挙げることができる。中でも、サファイア基板を用いることが好ましく、サファイア基板のa面を利用することが更に好ましい。なお、上記発光素子に加えて、後述の蛍光体36を励起しない発光素子を用いることもでき、これにより、発光装置1の発光色を変化又は調整することができる。

【0046】

このような発光素子10の断面図を図2に示す。発光素子10の発光波長は約480nmであり、各層のスペックは次の通りである。

【0047】

層	：組成：ドーパント（膜厚）
p型層15	：p-GaN：Mg（0.3μm）
発光層14	：超格子構造
量子井戸層	：In _{0.15} Ga _{0.85} N（3.5nm）
バリア層	：GaN（3.5nm）

量子井戸とバリア層の繰り返し数: 1 ~ 10

n 型層 13 : n-GaN:Si ($4\ \mu\text{m}$)

バッファ層 12 : AlN ($10\ \text{nm}$)

基板 11 : サファイア ($300\ \mu\text{m}$)

バッファ層 12 は、高品質の半導体層を成長させるために用いられ、周知の MOCVD 法等により基板 11 表面上に形成される。本実施の形態では AlN をバッファ層として用いたが、これに限定されるわけではなく、GaN、InN の二元系、一般的に $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $x + y = 1$) で表される 3 族窒化物系化合物半導体 (三元系)、さらには $\text{Al}_a\text{Ga}_b\text{In}_{1-a-b}\text{N}$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $a + b \leq 1$) で表される 3 族窒化物系化合物半導体 (四元系) を用いることもできる。

【0048】

各半導体層は、MOCVD 法により形成される。この成長法においては、アンモニアガスと 3 族元素のアルキル化合物ガス、例えばトリメチルガリウム (TMG)、トリメチルアルミニウム (TMA) やトリメチルインジウム (TMI) とを、適当な温度に加熱された基板上に供給して熱分解反応させ、もって所望の結晶をバッファ層 12 上に成長させる。勿論、各半導体層の形成方法はこれに限定されるものではなく、周知の MBE 法によっても形成することができる。

【0049】

n クラッド層 13 は、発光層 14 側の低電子濃度 n-層とバッファ層 12 側の高電子濃度 n+層とからなる 2 層構造とすることができる。後者は n 型コンタクト層と呼ばれる。発光層 14 の構造としては、発光層 14 が超格子構造のものに限定されず、シングルヘテロ型、ダブルヘテロ型またはホモ接合型であってもよい。その他、MIS 接合、PIN 接合を用いて発光層を構成することもできる。

【0050】

発光層 14 と p 型層 15 との間に、マグネシウム等のアクセプタをドーブしたバンドキャップの広い $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $x + y \leq 1$) 層を介在させることができる。これは、発光層 14 の中に注入された電子が p 型層 15 に拡散するのを防止するためである。

【0051】

p 型層 15 を、発光層 14 側の低ホール濃度 p⁻層と、p 電極 18 の高ホール濃度 p⁺層とからなる 2 層構造とすることができる。後者は p 型コンタクト層と呼ばれる。

【0052】

n 電極 19 は、Al と V の 2 層で構成され、p 型層 15 を形成した後、p 型層 15、発光層 14、及び n 型層 13 の一部をエッチングにより除去し、蒸着により n 型層 13 上に形成される。

【0053】

透光性電極 17 は、金を含む薄膜であり、p 型層 18 の上面の実質的な全面を覆って積層される。p 電極 18 も金を含む材料で構成されており、蒸着により透光性電極 17 の上に形成される。上記の工程により各半導体層及び各電極を形成した後、各チップの分離工程を行う。

【0054】

発光層 14 と基板 11 との間、又は基板 11 の半導体層が形成されない面に反射層を設けることもできる。反射層を設けることにより、発光層 14 で生じ、基板 11 側に向かった光を効率的に光の取り出し方向への反射することができ、その結果、発光効率の向上が図れる。

【0055】

図 3 及び図 4 は、反射層を備える発光素子 100 及び 101 をそれぞれ示したものである。尚、発光素子 100 及び 101 において発光素子 10 と同一の部材には同一の符号を付してある。発光素子 100 では、反射層 25 が発光層 14 の直下に形成される。発光素子 101 では、反射層 26 が基板 11 の半導体層が形成されない面に形成される。反射層 25 は、金属窒化物により形成される。好ましくは、窒化チタン、窒化ジルコニウム、及び窒化タンタルの中から選択される 1 種類又は 2 種類以上を任意に選択して用いる。反射層 26 は、反射層 25 と同様に金属窒化物により形成できる。また、Al、In、Cu、Ag、Pt、Ir、Pd、Rh、W、Mo、Ti、Ni 等の金属の単体又は、これらの中から任意に選択される 2 種以上の金属からなる合金を用いて反射層 26 を形成することも

できる。

【0056】

発光素子10は、リードフレーム30に設けられるカップ部33に接着剤20によりマウントされる。接着剤20は、エポキシ樹脂の中に銀をフィラーとして混合させた銀ペーストである。この銀ペーストを用いることにより発光素子10からの熱の放散がよくなる。尚、銀ペーストに換えて他の公知の接着剤を用いてもよい。

【0057】

カップ部33には、蛍光体36を一様に分散させたエポキシ樹脂（以下、蛍光体樹脂という）35が充填される。後述のワイヤボンディング後に、蛍光体36を含むエポキシ樹脂をカップ部33に充填することもできる。また、発光素子10をカップ部33にマウントする前に、発光素子10の表面に蛍光体36を含む層を形成してもよい。例えば、発光素子10を、蛍光体36を含むエポキシ樹脂にディップすることにより、発光素子10の表面に蛍光体樹脂層を形成し、その後、発光素子10をカップ部33に銀ペーストを用いてマウントする。蛍光体樹脂層の形成方法としては、上記ディップによる他、スパッタリング、塗布、又は塗装等を用いることもできる。

【0058】

蛍光体樹脂を、カップ部33に充填するのではなく、発光素子10の表面、又は発光素子10の表面及びカップ部33の表面に、蛍光体樹脂からなる層を設ける構成を採用してもよい。

【0059】

次に、蛍光体36について説明する。本発明における蛍光体36には、希土類元素を賦活させた酸窒化物の蛍光体、又はセリウムイオンを賦活したランタン窒化ケイ素による蛍光体が用いられる。

ここでいう希土類元素を賦活させた酸窒化物とは、オキシナイトライドガラスのようなガラス体のものは含まれず、結晶体のものを意味する。ただし、少量のガラス相が共存する場合も含む。

セリウムイオンを賦活したランタン窒化ケイ素も同様にガラス体ではなく、結

晶体である。

以下に、希土類元素を賦活させた酸窒化物の蛍光体の好適な具体例として第1及び第2の蛍光体を、セリウムイオンを賦活したランタン窒化ケイ素による蛍光体の好適な具体例として第3の蛍光体を説明する。

【0060】

まず、希土類元素を賦活させた酸窒化物蛍光体について説明する。この希土類元素を賦活させた酸窒化物蛍光体として、好ましくは以下の2つの蛍光体が用いられる。第1の蛍光体は、単相のアルファサイアロン蛍光体（以下、「単相アルファサイアロン蛍光体」という。）であり、一般式 $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}:\text{Re}_y\text{Re}_2_z$ で示され、アルファサイアロンに固溶する金属Me（Meは、Li、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上）の一部若しくはすべてが、発光の中心となるランタニド金属Re1（Re1は、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、又はErの一種若しくは二種以上）、又はランタニド金属Re1及び共賦活剤としてのランタニド金属Re2（Re2はDy）で置換されている。

このとき、Meは、Ca、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上が好ましく、Ca、又はNdであることがより好ましい。また、置換に使用するランタニド金属Re1は、Ce、Eu、又はYbであることが好ましく、Ce、又はEuであることがより好ましい。

二種で置換する場合には、例えば、Eu及びErの組合せが好ましく、三種で置換する場合には、例えば、Eu、Er及びYbの組合せが好ましい。

また、ランタニド金属Re1と併せて共賦活材としてのランタニドRe2で置換することができる。ここで、ランタニド金属Re2はジスプロシウム（Dy）である。この場合に使用するランタニド金属Re1としては、Euであることが好ましい。

なお、金属Meの一部若しくはすべてが、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、又はErの一種若しくは二種以上（ランタニド金属Re1）、又はCe、Pr、Eu、Tb、Yb、又はErの一種若しくは二種以上（ランタニド金属Re1）及びDy（ランタニド金属Re2）である場合には、置換するまでもないが、より好ましいものに置換することもできる。

【0061】

アルファサイアロン(α -sialon)とは、オキシナイトライドガラスよりも窒素

含有率が高く、一般式 $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$ （ただし、 x は m を金属 M の価数で割った値）で表されるものである。なお、オキシナイトライドガラスは、特許文献3に記載されているように、発光の中心となる希土類元素の周りを囲む酸素原子を窒素原子に置き換え、希土類元素の電子が、周りにある原子から受ける影響を緩和させることにより、従来の酸化物系蛍光体が示す励起・発光ピークの位置が長波長側に移行するものであり、可視領域（ $\leq 500\mu m$ ）にも及ぶ励起スペクトルを有する蛍光体である。

【0062】

また、単相アルファサイアロン蛍光体において、金属 Me は、 $(Si, Al)_3(N, O)_4$ の4式量を含むアルファサイアロンの大きな単位胞3個当たり最低1個から、単位胞1個当たり最高1個まで固溶する。固溶限界は、一般に、金属 Me が二価のとき、前述の一般式において、 $0.6 < m < 3.0$ 、かつ $0 \leq n < 1.5$ であり、金属 Me が三価のとき、 $0.9 < m < 4.5$ 、かつ $0 \leq n < 1.5$ である。この範囲以外の領域では、アルファサイアロンの単相とはならないものと考えられるため、上記の範囲内が好ましい。

【0063】

この金属 Me の一部若しくはすべてを置換し、賦活する、発光の中心となるランタニド金属 $Re1$ のイオン間距離は、最低約5 Åであり、これまでに知られている蛍光体の3～4 Åよりはるかに大きい。このため、母体材料に含まれる発光の中心となるランタニド金属の濃度が高いときに生じていた濃度消光による発光度の著しい低下を抑制することができると考えられる。

【0064】

また、単相アルファサイアロン蛍光体では、上記の金属 Me を発光の中心となるランタニド金属 $Re1$ の他に、共賦活剤であるランタニド金属 $Re2$ で置換することができるが、この共賦活剤としてのランタニド金属 $Re2$ の共賦活効果は、二つ考えられる。一つは増感作用であり、もう一つは、キャリアのトラップ準位を新たに形成し、長残光の発現若しくはその改善、さらに熱ルミネセンスを改善させるなどである。このようなランタニド金属 $Re2$ の置換量は、共賦活剤であることから、一般に、前述の一般式において、 $0.0 \leq z < 0.1$ とするのが適当である。

【0065】

さらに、単相アルファサイアロン蛍光体は、前述の通り、アルファサイアロンを母体材料とするものであり、ベータサイアロンを母体材料とする蛍光体とは、組成及び結晶構造において本質的に異なる。

【0066】

すなわち、ベータサイアロンは、一般式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($0 < z < 4.2$) で示され、ベータ型窒化ケイ素の固溶体であり、Si位置の一部がAlで、また、N位置の一部がOで置換されたものである。

【0067】

これに対し、アルファサイアロンは、一般式 $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ で示され、アルファ型窒化ケイ素の固溶体であり、Si-N結合の一部がAl-N結合で置換されるとともに、特定の金属Me (Meは、Li、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上) が、格子間に侵入、固溶したものである。

【0068】

このように両者では固溶状態が異なるため、ベータサイアロンは酸素含有率が高く、アルファサイアロンは窒素含有率が高くなっている。そして、ベータサイアロンを母体材料とし、発光の中心となるCe、Pr、Eu、Tb、Yb及びErの希土類酸化物の一種若しくは二種以上を添加して合成した蛍光体は、ベータサイアロンにはそれぞれ金属が固溶しないため、ベータサイアロン粒子間に希土類金属を含む化合物が生成した混合材料となる。

【0069】

これに対し、アルファサイアロンが母体材料であると、その結晶構造に金属Me (Meは、Li、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上) を取り込み、固溶させ、また、発光の中心となるCe、Pr、Eu、Tb、Yb及びErの希土類元素が、その金属Meとは置換するため、アルファサイアロン構造の単一相から構成される酸窒化物蛍光体を得られる。

【0070】

したがって、母体材料をベータサイアロンとするか、あるいはアルファサイア

ロンとするかにより得られる発光体は、組成及び結晶構造において全く異なり、これは蛍光体の発光特性に反映される。

【0071】

すなわち、ベータサイアロンを母体材料とする場合、特許文献2の実施の形態33～35に記載されているようなベータサイアロンに、Eu酸化物を添加し合成した蛍光体の有する蛍光色は、青色（410～440nm）であるが、本発明の単相アルファサイアロン蛍光体は、後述するように、同じEuの賦活により発光色が、橙色から赤色（570～590 nm）となる。この現象から、アルファサイアロンの結晶構造中にEuが取り込まれることにより、結晶を構成する窒素原子の影響をEuが受け、酸化物を母体材料とする蛍光体では実現が非常に厳しいとされる光源の長波長化が、容易に起こるものと推察される。

【0072】

また、母体材料がアルファサイアロンであることから、単相アルファサイアロン蛍光体は、母体材料のアルファサイアロンの長所をも兼ね備える。すなわち、アルファサイアロンは、熱及び機械的性質に優れ、励起エネルギーが失われる原因となる熱的緩和現象を抑えることができ、したがって、希土類元素を賦活させた酸窒化物蛍光体は、温度上昇にともなう発光強度の減少率が小さくなる。このため、使用可能な温度域は、これまでの蛍光体に比べ広くなる。

【0073】

また、アルファサイアロンは、化学的安定性にも優れ、したがって、耐熱性に優れる蛍光体となる。そして、単相アルファサイアロン蛍光体は、組成式中のO/N比、金属Meを置換するランタニド金属Re1の種類の選択、及び共賦活剤としてのランタニド金属Re2の有無により、紫外線からX線、さらに電子線によって励起可能となる。

【0074】

特に、単相アルファサイアロン蛍光体の中で、 $m=1.5$ 、 $n=0.75$ であり、組成式 $\text{Me}_x\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{O}_{0.75}\text{N}_{15.25}:\text{Re}_y\text{Re}_2\text{Z}$ において、 $0.3 < x+y < 0.75$ 、かつ $0.01 < y+z < 0.7$ （ただし、 $y > 0.01$ 、 $0.0 \leq z < 0.1$ ）、若しくは $0.3 < x+y+z < 1.5$ 、 $0.01 < y < 0.7$ 、かつ $0.0 \leq z < 0.1$ の条件を満たし、金属MeがCaであるものは、特に発

光特性に優れ、紫外一可視光励起蛍光体のみならず、電子線励起蛍光体にも応用が期待される。

【0075】

このように、希土類元素を賦活させた酸窒化物蛍光体は、白色LEDの作製に特に有効であり、光源となるInGaN系青色LEDに適した蛍光体である。

【0076】

次に、蛍光体36として用いられる希土類元素を賦活させた酸窒化物蛍光体である第2の蛍光体は、アルファサイアロンを主成分とする蛍光体（以下、「混合アルファサイアロン蛍光体」という。）であり、青色LEDチップを光源とする白色LEDの高輝度化を可能とする希土類元素を固溶したアルファサイアロンとベータサイアロンおよび未反応の窒化ケイ素からなるサイアロン系蛍光体である。

【0077】

すなわち、発光効率の高い組成領域について鋭意検討した結果、アルファサイアロン単相と同等な特性をもつ材料として、Caによって安定化されたアルファサイアロンのCa位置の一部を希土類金属（M）の一種または二種以上で置換した（ただし、MはCe、Pr、Eu、Tb、Yb、又はEr）アルファサイアロン、ベータサイアロンおよび未反応の窒化ケイ素の混合物材料を見出し、高輝度の白色LEDを可能とした。

Mは、Ce、Eu、又はYbがより好ましく、Ce、又はEuであることがさらに好ましい。

【0078】

混合アルファサイアロン蛍光体では、単相アルファサイアロン蛍光体より、少量の希土類金属の添加により蛍光体が作製でき、材料の低価格化に有用である。

【0079】

また、単相アルファサイアロン蛍光体と同様に、母体材料がアルファサイアロンであることから、混合アルファサイアロン蛍光体も、母体材料のアルファサイアロンの長所を兼ね備え、化学的、機械的および熱的特性に優れるため、蛍光材料として安定で長寿命が期待できる。また、上記性質に優れるため励起エネルギー

一が失われる原因となる熱的緩和現象を抑えることができ、したがって、本発明のCaと共に希土類元素を固溶させたはアルファサイアロンは、温度上昇にともなう発光強度の減少率が小さくなる。このため、使用可能な温度域は、これまでの蛍光体に比べ広くなる。

【0080】

そして、混合アルファサイアロン蛍光体は、組成式中のO/N比、金属Mの種類を選択等により紫外線からX線、さらには電子線によって励起可能となる。

【0081】

混合アルファサイアロン蛍光体は、前述の課題を解決するものとして、希土類金属の添加量を減らしても、単相アルファサイアロン蛍光体と同等の発光特性を示す材料を提供するものである。アルファサイアロン構造を安定化するには、ある一定値以上の元素の固溶が必要である。Caと三価の金属の固溶量をそれぞれx, yとすると $(x + y)$ の値は、熱力学的平衡状態では0.3以上である必要がある。

【0082】

混合アルファサイアロン蛍光体では、所定量より少ない添加が熱力学的に平衡に達しないかの理由により、単相のアルファサイアロンのみでなく、ベータサイアロンや未反応の窒化ケイ素の残留する組織を有する材料である。

【0083】

混合アルファサイアロン蛍光体の金属添加量は、粉末の化学組成において、 $0.05 < (x + y) < 0.3$ 、 $0.02 < x < 0.27$ 、 $0.03 < y < 0.3$ の範囲である。添加量が上記の下限值以下であればアルファサイアロンの量が少なくなり発光強度が低下し、上記の上限值以上となるとアルファサイアロンのみとなり添加量が多すぎて、高輝度化を図る目的を達成しない。上記の式の範囲内であれば、アルファサイアロン40質量%以上90質量%以下、ベータサイアロンが5質量%以上40質量%以下、未反応の窒化ケイ素が5質量%以上30質量%以下から成る混合アルファサイアロン蛍光体が得られる。未反応の窒化ケイ素があるにもかかわらず発光強度が高いのは、アルファサイアロンが窒化ケイ素の上にエピタキシャル成長し、励起光に対して表面部分が主に応答するため、実質

的には単独のアルファサイアロンに近い特性が得られるためである。

好ましくは、 $0.15 < (x + y) < 0.3$ 、 $0.10 < x < 0.25$ 、 $0.05 < y < 0.15$ の範囲であり、この範囲内であれば、アルファサイアロン50質量%以上90質量%以下、ベータサイアロンが5質量%以上30質量%以下、未反応の窒化ケイ素が5質量%以上20質量%以下から成る混合アルファサイアロン蛍光体を得られる。

【0084】

混合アルファサイアロン蛍光体は、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-M}_2\text{O}_3\text{-CaO-AlN-Al}_2\text{O}_3$ 系の混合粉末を不活性ガス雰囲気で $1650 \sim 1900^\circ\text{C}$ の範囲内で加熱して焼結体としたものを粉砕して得られる。 CaO は不安定で空気中の水蒸気と容易に反応するので、炭酸カルシウムや水酸化カルシウムの形で加え、高温に加熱する過程で CaO とするのが普通である。

【0085】

混合アルファサイアロン蛍光体の化学組成を、 M-アルファサイアロン 、 Ca-アルファサイアロン およびベータサイアロンの組成範囲で記述すると、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-a}(\text{M}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{AlN})$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-b}(\text{CaO} \cdot 3\text{AlN})$ および $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-c}(\text{AlN} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ の3本の組成線から成る範囲内で、 $4 \times 10^{-3} < a < 4 \times 10^{-2}$ 、 $8 \times 10^{-3} < b < 8 \times 10^{-2}$ および $10^{-2} < c < 10^{-1}$ の範囲内である。

【0086】

混合アルファサイアロン蛍光体を、窒化ケイ素を頂点とする三角錐の組成領域で示すと、図5の2つの三角形で挟まれた組成範囲となる。実際に生成する α -サイアロン粒子内の固溶量は、上に述べたように安定化に必要な量 $x + y > 0.3$ であり、添加量がそれより少ない組成範囲内では $(x + y) > 0.3$ の組成を持つアルファサイアロン、希土類が固溶していないベータサイアロンおよび未反応の窒化ケイ素から構成される。他に少量の(5質量%以下)のガラス相が共存するのが一般的である。

【0087】

混合アルファサイアロン蛍光体によると、希土類の添加量が少なくアルファサイアロン単体でなくともアルファサイアロンが粒子表面に生成するため、発光特

性に優れ、紫外-可視光励起蛍光体のみならず、電子線励起蛍光体にも応用が期待される。このように希土類を同時固溶させたCa-アルファサイアロンを含む複合焼結体である混合アルファサイアロン蛍光体は、白色LEDの実用化に有効である。

【0088】

次に、蛍光体36に用いられるセリウムイオンを賦活させたランタン窒化ケイ素蛍光体である第3の蛍光体について説明する。

【0089】

第3の蛍光体は、一般式 $\text{La}_{1-x}\text{Si}_3\text{N}_5: x\text{Ce}$ (賦活量 x は、 $0 < x < 1$)で示され、ランタンイオンサイトに固溶置換によりセリウムイオンが賦活されている。

ここで、賦活量 x が $0.1 < x < 0.5$ の場合には、紫外線励起蛍光体であり、賦活量 x が $0.0 < x < 0.2$ の場合には、電子線励起蛍光体である。

【0090】

ランタン窒化ケイ素(LaSi_3N_5)は、熱的安定性に優れ、蛍光体の発光過程における熱的緩和現象が抑えられる。したがって、励起エネルギーが失われにくく、温度上昇にともなう発光強度の減少率が小さくなる。このため、セリウムイオンの賦活したランタン窒化ケイ素蛍光体が使用される温度領域が、これまでの蛍光体と比べて幅広くなる。また、ランタン窒化ケイ素(LaSi_3N_5)は、化学安定性が良好であり、耐光性にも優れる。

【0091】

このようなセリウムイオンを賦活したランタン窒化ケイ素蛍光体は、青色の色度値を満足し、熱的安定性、機械的性質、さらに化学的安定性に優れ、厳しい環境下での使用も可能な、蛍光表示管(VFD)やフィールドエミッションディスプレイ(FED)などへの適用が期待される。

【0092】

このセリウムイオンを賦活したランタン窒化ケイ素蛍光体は、後述するように、例えば、反応焼結炉を用い、5～20気圧の窒素雰囲気下において1800～2200℃、1～10時間の条件で、好ましくは5～10気圧の窒素雰囲気下において1850～1950℃、1～2時間の条件で合成することができる。

【0093】

上記の蛍光体36は、粉体又は焼結体として調製され、焼結体は粉碎して、粉体又は粒体として用いる。これをプラスチックやガラス等と混合して加工することによって、複雑な種々の形状に加工することができるため、形状の自由度が高い。また、板体として用いることもでき、板体には平板状のもの、平板を複数組み合わせさせた形状のもの、一面ないし複数の面が曲面であるもの、一面ないし複数の面に凹凸及び／又は曲面が形成されるもの、キャップ状のもの、箱状のもの等が含まれる。

【0094】

粉体又は粒体とする場合は、その平均粒径を $20\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましい。さらに好ましくは、その平均粒径を $10\mu\text{m}$ 以下とする。最も好ましくは、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下とする。蛍光体の粒子径を小さくすることにより、発光素子からの光を効率的に吸収、波長変換することができる。

【0095】

粉体又は粒体にした蛍光体は、光透過性材料に分散させて用いることが好ましい。即ち、蛍光体層として用いられることが好ましい。光透過性の材料としては、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、尿素樹脂、又はガラス等が用いられる。これらの材料は、単独で用いられるのは勿論のこと、これらの中から任意に選択される二種以上の材料を用いることもできる。

【0096】

使用目的、使用条件等に応じて、光透過性の材料内における蛍光体の濃度分布を変化させることができる。即ち、発光素子に近づくに従って蛍光体の量を連続的又は段階的に変化させる。例えば、発光素子に近い部分において蛍光体の濃度を大きくする。これにより、効率的に発光素子からの光を蛍光体に照射することができる。その反面、発光素子で発生する熱の影響を受けやすく、蛍光体の劣化が問題となる。他方、発光素子に近づくに従って蛍光体の濃度を小さくすることにより、発光素子の発熱に起因する蛍光体の劣化は抑制される。

【0097】

蛍光体を含む光透過性の材料からなる層は、発光素子の発光方向に設けられる

。好ましくは、発光素子の発光方向側を被覆するように形成されるが、当該層と発光素子との間に別の光透過性材料からなる層ないし空間を設けることもできる。

【0098】

プラスチックやガラス等に分散させた蛍光体は所望の形状に加工することにより、それ自体で蛍光体層を構成することができる。従って、かかる蛍光体を、板体に成型すれば、板体の厚さによって蛍光体により波長変換される発光素子の光の量を調整することができる。このように、プラスチックやガラス等に分散させた蛍光体を用いることにより、蛍光体の光と発光素子の光との混色の調整を容易かつ高い精度で行うことができる。

【0099】

また、蛍光体は残光性を有するため、かかる性質を利用して発光装置を発光させることもできる。即ち、発光素子を間欠的に点灯することにより、発光素子の光と蛍光体の光とを時分割して放出させることができる。これにより、発光素子の光と蛍光体の光との混合により得られる発光装置の発光色を調整することができる。特に、青色系の発光素子を用い、その発光時間を調整することにより、発光装置から発光される白色系の光の色調の微妙な調整が可能となる。発光素子を間欠的に点灯させるためには、例えば後述するように、パルス電流により発光素子を駆動すればよい。例えば、全波整流回路又は半波整流回路を用いれば、交流電流を直接利用して発光素子を駆動可能である。

【0100】

本願における蛍光体36は発光素子の光が照射される位置に備えられ、発光素子の光により発光する。即ち、発光素子の光の一部は蛍光体により波長変換される。これにより、発光素子の光と異なる波長（発光色）の光が生ずる。そして、かかる波長変換された光は、蛍光体により波長変換されない光と混合されて放出されることとなる。従って、発光装置全体としては、発光素子の光と異なる色の発光が得られる。尚、蛍光体の組成を変えることにより、発光色を変化させることができる。もって、発光装置全体の発光色を調整することができる。

【0101】

次に、上述した図 1 に示す蛍光体 36 をエポキシ樹脂に分散させる。本実施の形態では、蛍光体 36 を分散させる基材としてエポキシ樹脂を用いているが、これに限定されるわけではなく、シリコン樹脂、尿素樹脂、又はガラス等の透明な材料を用いることができる。また、本実施の形態では、蛍光体 36 を蛍光体樹脂 35 内に一様に分散させる構成としたが、蛍光体樹脂 35 内で蛍光体 36 の濃度分布に傾斜を設けることもできる。例えば、蛍光体 36 濃度の異なるエポキシ樹脂を用いて蛍光体 36 濃度の異なる複数の蛍光体樹脂層がカップ部 33 内に形成されるようにする。また、連続的に蛍光体 36 濃度を変化させることもできる。

【0102】

蛍光体樹脂 35 に、酸化チタン、窒化チタン、窒化タンタル、酸化アルミニウム、酸化珪素、チタン酸バリウム等からなる拡散剤を含ませることもできる。後述の封止レジン 50 に蛍光体 36 を含ませることにより、蛍光体樹脂 35 を省略することもできる。即ち、この場合にはカップ部 33 内にも蛍光体 36 を含む封止レジン 50 が充填されることとなる。この場合においても、上記蛍光体樹脂 35 における場合と同様に封止レジン 50 内において蛍光体 36 の濃度分布に傾斜を設けることができる。

【0103】

発光素子 10 の p 電極 18 及び n 電極 19 は、それぞれワイヤ 41 及び 40 によりリードフレーム 31 及び 30 にワイヤボンディングされる。その後、発光素子 10、リードフレーム 30、31 の一部、及びワイヤ 40、41 はエポキシ樹脂からなる封止レジン 50 により封止される。封止レジン 50 の材料は透明であれば特に限定はされないが、エポキシ樹脂の他、シリコン樹脂、尿素樹脂、又はガラスが好適に用いられる。また、蛍光体樹脂 35 との接着性、屈折率等の観点から、蛍光体樹脂 35 の材料と同じ材料で形成されることが好ましい。

【0104】

封止レジン 50 は、素子構造の保護等の目的で設けられるが、封止レジン 50 の形状を目的に応じて変更することにより封止レジン 50 にレンズ効果を付与することができる。例えば、図 1 に示される砲弾型その他、凹レンズ型、又は凸レンズ型等に成形することができる。また、光の取り出し方向（図 1 において上方）

から見て封止レジン 50 の形状を円形、楕円形、又は矩形とすることができる。上記の蛍光体樹脂 35 を省略した場合に限らず、封止レジン 50 内に蛍光体 36 を分散させることができる。

【0105】

また、封止レジン 50 内に拡散剤を含ませることができる。拡散剤を用いることにより、発光素子 10 からの光の指向性を緩和させることができる。拡散剤としては、酸化チタン、窒化チタン、窒化タンタル、酸化アルミニウム、酸化珪素、チタン酸バリウム等が用いられる。

【0106】

さらに、封止レジン 50 内に着色剤を含ませることもできる。着色剤は、蛍光体が発光素子 10 の点灯状態又は消灯状態において特有の色を示すことを防止するために用いられる。さらに、発光素子 10 からの光が紫外線領域の波長を多く含む場合には、紫外線吸収剤を封止レジン 50 に含ませることにより長寿命化を図ることができる。なお、蛍光体 36、拡散剤、着色剤及び紫外線吸収剤は単独で、又はこれらから任意に 2 以上を選択して封止レジン 50 に含ませることができるものである。

【0107】

このように構成された LED1 では、発光素子 10 から放出される青色光の一部が蛍光体 36 により波長変換される。かかる波長変換された光と発光素子 10 の青色光の一部とが混合されて外部放射され、その結果、LED1 からは白色系の発光が得られる。

【0108】

LED1 の駆動方法として、パルス電流により駆動することができる。これにより、発光素子 10 の光と、蛍光体 36 の光とが時分割して放出され、LED1 の発光色の調整を図ることができる。例えば、図 6 に示す全波整流回路 (a)、半波整流回路 (b) を LED1 に接続し、交流電流を供給する。

【0109】

上記発光素子 10 に加えて、他の発光素子を併せて用いることもできる。他の発光素子としては発光素子 10 と発光波長の異なる発光素子が用いられる。好ま

しくは、蛍光体 36 を実質的に励起、発光させない発光波長を有する発光素子が用いられる。かかる他の発光素子を用いることにより、LED1 の発光色を変化させ、又は調整することができる。また、発光素子 10 を複数個用いて輝度アップを図ることもできる。

【0110】

LED1 において、図 7 に示すように、発光素子 10 の基板面を覆う蛍光体層 37 を設け、蛍光体樹脂 35 を省略することもできる。図 7 (a) は、発光素子 10 の基板表面のみを蛍光体層 37 で覆う例であり、図 7 (b) は、基板の表面及び発光素子 10 の側面を蛍光体層 37 で覆う例である。図 7 (b) の形態によれば、発光素子 10 の側面から横方向に放出される光を蛍光体 36 により波長変換することができる。

【0111】

蛍光体層 37 としては、蛍光体 36 を分散させた光透過性材料（例えば、エポキシ樹脂・シリコン樹脂・尿素樹脂・又はガラス等）を用いることができる。この場合には、例えば、かかる光透過性材料に発光素子 10 の基板側をディップすることにより、蛍光体層 37 を形成することができる。また、蛍光体 36 を分散させた光透過性材料を用いたスパッタリング、塗布、又は塗装等によっても形成することができる。

【0112】

蛍光体層 37 を、希土類元素を賦活させた酸窒化物蛍光体又はセリウムイオンを賦活したランタン窒化ケイ素蛍光体を用いたガラスとの複合材（以下、「蛍光ガラス」という）を板体に加工したものにより形成することもできる。

【0113】

図 7 (a) の場合には、例えば、以下の方法により形成される。即ち、発光素子 10 の製造工程において、基板上に各半導体層を形成した後、基板面側に平板状の蛍光ガラスを接着し、そして各チップに分離する方法である。また、予め半導体層を成長させる面の裏面側に蛍光ガラスを接着した基板を用いる方法も採用できる。さらには、発光素子 10 を製造した後、所望の大きさの蛍光ガラス板を発光素子 10 の基板面に接着する方法を採用してもよい。同様に、図 7 (b) の

場合には、例えば、所望の形状に成型した蛍光ガラスを用意し、これへ発光素子 10 の基板側を嵌め込み蛍光体層 37 を形成することができる。その際、発光素子 10 と蛍光ガラスとを接着剤を用いて接着してもよい。

【0114】

LED 1 において、発光素子としてプレナータイプ・ツェナー発光素子を用いることもできる。図 8 に、プレナータイプ・ツェナー発光素子 60 を用いた例を示す。尚、図 9 は、マウントリード 30 のカップ部 33 部分の拡大図である。発光素子 60 は、図 2 に示した発光素子 10 から電極 17、18 及び 19 を削除してこれをフリップチップの形にシリコン基板 70 上に固定したものである。シリコン基板 70 の p 型領域には発光素子 10 の p 型 GaN コンタクト層 15 が金属電極層 71 を介して接続される。

【0115】

この金属電極層 71 の材料はシリコン基板 70 と p 型 GaN コンタクト層 15 との間にオーミックコンタクトが得られるものであれば特に限定されないが、例えば金合金などを用いることができる。シリコン基板 70 の n 型領域には発光素子 10 の n 型 GaN コンタクト層 13 が金属電極 72 を介して接続される。この金属電極層 72 の材料はシリコン基板 70 と n 型 GaN コンタクト層 13 との間にオーミックコンタクトが得られるものであれば特に限定されないが、例えば Al 合金などを用いることができる。シリコン基板 70 の p 型部分はワイヤ 41 によりリードフレーム 31 に接続される。

【0116】

このようなプレナータイプ・ツェナー発光素子 60 を用いる場合においても、カップ部 33 に蛍光体 36 を分散させた蛍光体樹脂 35 が充填される。また、上記発光素子 10 を用いた場合と同様に、カップ部 33 の蛍光体樹脂 35 を省略し、封止部材 50 に蛍光体 36 を含有させてもよい。

【0117】

さらに、図 9 に示されるように発光素子 60 の基板表面を覆うような蛍光体層 38 を設けることもできる。図 9 (a) は、基板表面のみを蛍光体層 38 で覆う例であり、同図 (b) は、基板の表面及び発光素子 60 の側面を蛍光体層 38 で

覆う例である。図9（b）の態様によれば、発光素子60の側面から横方向に放出される光を蛍光体36により波長変換することができる。図9（a）及び（b）の蛍光体層38は、上記の蛍光体層37と同様の材料を用い、同様の方法によりそれぞれ形成することができる。

【0118】

但し、上記のように、蛍光体を光透過性材料からなる層中に分散させ、発光素子からの光が当該層を通過する構成の場合、発光素子の光と蛍光体の光は当該層中で自動的に混合される。しかし、発光素子の光と蛍光体の光を混合する態様は上記に限定されるものではない。例えば、蛍光体を発光素子の周囲に島状に配置する。発光素子の光の一部は蛍光体の島の間を通過し、かかる光と蛍光体からの光を例えば、封止部材中で混合させることができる。また、発光装置において発光素子の光軸から外れた位置に蛍光体を配置し、蛍光体からの光を反射板等を用いて光軸方向へ集光し、もって発光素子からの光と蛍光体からの光を混合するようにしてもよい。

【0119】

（第2の実施の形態）

図10は、本発明の第2の実施の形態に係る発光装置であるチップ型LED2の構成を示す断面図である。但し、第1の実施の形態の砲弾型LED1と同一の部材には同一の符号を付してその説明を省略する。

【0120】

この図10に示すチップ型LED2も、砲弾型LED1と同様に白色系の発光を行い、例えば、導光体と組み合わせて面状光源、線状光源に利用することができる。また、各種表示装置等にも利用することができる。

【0121】

発光素子10は基板80に銀ペースト等を用いて固定される。ワイヤ40及び41は発光素子10の各電極を基板80に設けられた電極81及び82にそれぞれ接続する。符号90は、発光素子の周囲に形成される反射板であって、その表面は鏡面化されている。

【0122】

基板 80 及び反射板 90 で形成されるカップ状部分には封止レジン 85 が充填される。発光素子 10、ワイヤ 40 及び 41 が封止レジン 85 により被覆される。封止レジン 85 は、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、又は尿素樹脂等の透明な基材に蛍光体 36 を一様に分散させた蛍光体樹脂からなる。封止レジン 85 は、例えば、ポッティング、印刷等の方法により形成される。以上のように構成された LED 2 では、発光素子 10 の光の一部は封止レジン 85 を通過する際、その一部が蛍光体 36 に吸収されて波長変換される。かかる波長変換された光と、蛍光体 36 に吸収されずに封止レジン 85 を透過する光とが混色し、全体として白色系の発光が得られる。

【0123】

図 10 の構成では、蛍光体樹脂からなる封止レジン 85 を、基板 80 と反射板 90 とにより形成されるカップ状部分に充填する構成としたが、図 11 のように、発光素子 10 の表面に蛍光体樹脂からなる層 39（蛍光体層）を設け、その上に光透過性樹脂 86 を積層する構成を採用してもよい。

【0124】

例えば、基板 80 に発光素子 10 をマウントした後、蒸着、スパッタリング、塗布、塗装等の方法で蛍光体層 39 を形成する。光透過性樹脂層 86 は、上記封止レジン 85 と同様の方法により形成することができる。このような構成によれば、蛍光体層の厚さを適宜設計することにより、発光素子 10 から放出され蛍光体 36 により波長変換される光の量を調整でき、もって、LED 3 の発光色が調整される。また、蛍光体 36 を含有する層が光透過性樹脂層 86 により覆われ、蛍光体 36 の保護が図られる。

【0125】

尚、実施の形態 1 の LED 1 の場合と同様に、図 10 の LED 2 の封止レジン 65、並びに図 11 の LED 3 の蛍光体層 39 及び光透過性材料層 86 に、拡散剤、着色剤及び紫外線吸収剤のいずれか又は 2 以上を組み合わせる含有させることができる。

【0126】

図 10 の LED 2 において、反射板 90 を省略した構成を採用することもでき

る。かかる構成のチップ型LED4を図12に示す。LED2と同一の部材には同一の符号を付してある。LED4の封止部材87は蛍光体36を分散させたエポキシ樹脂からなり、発光素子10を基板80にマウントした後、所望の形状となるような型成型により形成することができる。同様に、図11のLED3において、図13に示すLED5のように反射板90を省略した構成（チップ型LED5）を採用することもできる。蛍光体層88はLED3の蛍光体層39と同様に形成することができ、光透過性樹脂層89もLED3の光透過性樹脂層86と同様に形成することができる。

【0127】

上記チップ型LED2～5において、図9の蛍光体層38を基板表面に備える発光素子10を用いることができる。また、図9のプレナータイプ・ツェナー発光素子60を用いることもできる。これらの場合においては、チップ型LED2、4においては、封止部材85、87中の蛍光体36を省略し、また、チップ型LED3、5においては、蛍光体層39、88を省略することができる。

【0128】

（第3の実施の形態）

図14は、本発明の第3の実施の形態に係る発光装置である反射型LED6の構成を示す断面図である。但し、第1の実施の形態の砲弾型LED1と同一の部材には同一の符号を付してその説明を省略する。

【0129】

この図14に示す反射型LED6では、反射鏡110の凹面111表面に蛍光体層112が形成されている。蛍光体層112は、蛍光体36を含有するエポキシ樹脂からなり、凹面111に塗布することにより形成した。エポキシ樹脂の他、シリコン樹脂、尿素樹脂等の光透過性材料を用いることもできる。蛍光体層112の形成方法も、塗布に限定されるものではなく、蒸着、塗装等の方法を採用してもよい。なお、蛍光体を反射鏡110の凸面113に形成することもできる。この場合には、反射鏡110を光透過性材料により形成し、さらに、蛍光体層表面を鏡面化する。例えば、高い反射効率の金属からなる層を蒸着、メッキ等の方法を施す。

【0130】

このような構成からなる反射型LED6では、発光素子10からの光の一部は、反射鏡110により反射される際、蛍光体層112の蛍光体に吸収されて波長変換される。かかる波長変換された光と、波長変換されずに反射された光とが混合することにより、全体として白色系の光が放射される。尚、反射鏡110の凹面111に蛍光体層112を設ける代わりに、発光素子10及び反射鏡110を蛍光体含有の光透過性材料により封止してもよい。また、反射鏡形状の蛍光体ガラスを用いることもできる。その場合には、反射鏡の凸面を鏡面化する。鏡面化の方法は、上記と同様である。さらには、図7又は図9の蛍光体層を備える発光素子を用いることもできる。この場合には、反射鏡表面の蛍光体層112を省略することができる。

【0131】

(第4の実施の形態)

図15は、本発明の第4の実施の形態に係る発光装置である面状光源7の構成を示す断面図であり、(a)は、面状光源7を一側面側よりみた図であり、(b)は上面側(蛍光体層側)よりみた図である。

【0132】

面状光源7はパーソナルコンピュータ、携帯電話、携帯情報端末等の液晶用バックライトとして利用することができるものである。面状光源7は、複数のLED115、導光板120、蛍光体層121から構成される。LED115の概略構成を図16に示した。LED115は、青色系の発光をするLEDであって、第1の実施の形態における発光素子10をリードフレームにマウントし、所望の形状のエポキシ樹脂で封止したLEDである。発光素子10の各層構成は上述の通りであるので、その説明を省略する。

【0133】

LED115は、導光板120の光導入面123に対向するように配置される。使用されるLED115の数は特に限定されない。また、本実施の形態では、砲弾型のLED115を用いたが、他のタイプ(例えばチップ型)のLEDを用いることもできる。さらに、発光素子の構成も本実施の形態のものに限定されず

、例えばプレナータイプ・ツェナー発光素子を用いることもできる。

【0134】

導光板120は、光透過性の材料からなり、光導入面123及び発光面125を備える。本実施の形態ではメタクリル樹脂をその材料として用いた。ポリカーボネート等の他の光透過性材料を用いることもできる。導光板120に光拡散剤を含有させることもできる。また、導光板120の光導入面123及び発光面125以外の面を反射膜ないし反射層で被覆し、導光板120内からの光の漏洩を防止することが好ましい。例えば、光導入面123及び発光面125以外の面に粗面処理を施しその表面を光反射性とすることができる。

【0135】

粗面処理の方法としては、例えば、エッチング、サンドブラスト、放電加工等が挙げられる。また、粗面処理の代わりに白色印刷を施すか白色テープを貼付して光反射層を形成してもよい。光反射層は、LED115から近い領域では低密度に形成し、LED115から遠ざかるに従ってその密度が連続的又は段階的に大きくなるように形成することが好ましい。これにより、LED115からの距離が遠い領域において高効率な光の反射、拡散が行われ、その結果、LED115からの距離の如何に拘わらず発光面125全体に渡って均一な光の放出が得られる。

【0136】

本実施の形態では、一側面を光導入面123としたが、光導入面を複数設けることもできる。即ち、導光板120の複数の面に対してそれぞれ対向する位置にLED115を配置し、当該複数の面から光の導入を行うことができる。かかる構成によれば、得られる面状光の光量アップが図られる。また、より広い範囲の発光面からの光の放射が可能となる。さらに、放射される光の光量を発光面全体に渡ってより均一化することができる。

【0137】

蛍光体層121は、蛍光体36及び光拡散剤を分散させたエポキシ樹脂からなる層であって、導光板120の発光面125を被覆するように形成される。エポキシ樹脂に代えて、メタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂等を用いることもで

きる。光拡散剤には、酸化チタン、窒化チタン、窒化タンタル、酸化アルミニウム、酸化珪素、チタン酸バリウム等が用いられる。

【0138】

本実施の形態では、発光面125を直接被覆するように蛍光体層121を形成したが、発光面125と第1蛍光体層121との間に空間又は透明な材料からなる層を設けても良い。尚、導光板120及び／又は蛍光体層121に着色剤を含ませて色補正を行うことができる。また、蛍光体層121と同様に導光板120に酸化チタン、窒化チタン、窒化タンタル、酸化アルミニウム、酸化珪素、チタン酸バリウム等の光拡散剤を含ませることもできる。

【0139】

このように構成された面状光源7では、LED115から放射された青色光は、まず、光導入面123より導光板120へ導入される。そして、導光板120内を進み、その後、発光面125より放射される。放射された光の一部は、蛍光体層121内の蛍光体36に吸収されて波長変換される。かかる波長変換された光と、蛍光体により波長変換されない青色光とが混合されることにより、蛍光体層121上面より白色系の面状光が放射されることとなる。蛍光体層121に光拡散剤を分散させているので、蛍光体層121内における光の混合が促進され、光の均質化が図られる。

【0140】

蛍光体層121に代えて、蛍光体（前述の希土類元素を賦活させた酸窒化物蛍光体、又はセリウムイオンを賦活したランタン窒化ケイ素蛍光体）を板体に加工したものをを用いることもできる。即ち、板状の蛍光ガラスを導光板120の発光面125に載置した構成とする。蛍光ガラスと導光板120とを光透過性材料からなる接着剤で接着してもよい。また、光透過性材料からなるシート（例えばPETフィルム）を両者の間に設置することもできる。

【0141】

また、導光板120に蛍光体を分散させることにより、蛍光体層121を省略することができる。さらに、導光板120として蛍光ガラスを板状に加工したものをを用いることにより、蛍光体層121を省略してもよい。

【0142】

なお、LED115と異なる発光波長のLEDを用いることにより、色調の異なる白色系の光を発光させることができる。LED115に加えて、これと異なる発光波長のLEDを用いることもでき、これらのLEDの点灯状態を制御することにより、発光色の補正、調整をおこなうことができ、また、様々な色を発光可能な面状光源とすることができる。

【0143】**(第5の実施の形態)**

図17は、本発明の第5の実施の形態に係る発光装置である面状光源8の構成を示す図であり、(a)は、面状光源8を一側面側よりみた図であり、(b)は上面側(蛍光体層側)よりみた図である。上記面状光源7と同一の部材には同一の符号を付してその説明を省略する。

【0144】

面状光源8では、LED115と、導光板120の光導入面123との間に蛍光体層127が配置される。蛍光体層127は、上記面状光源7における蛍光体層121と同様の構成である。蛍光体層127と導光板120の光導入面123との間に空間又は光透過性の層を設けてもよいことも面状光源7の場合と同様である。

【0145】

このように構成された面状光源8では、LED115から放射された青色光の一部は、蛍光体層127内の蛍光体36に吸収されて波長変換される。かかる波長変換された光と、蛍光体により波長変換されない青色光とが混合され、そして、光導入面123より導光板120内へ導入される。導光板120内を進んだ光は、最終的に発光面125より白色系の面状光として外部放射される。尚、光の混合は導光板120内でも行われる。

【0146】**(第6の実施の形態)**

図18は、本発明の第6の実施の形態に係る発光装置である面状光源9の構成を示す図である。

【0 1 4 7】

この図 1 8 に示す面状光源 9 は、色変換フィルタ 1 3 0 を用いたものである。色変換フィルタ 1 3 0 は色変換シート 1 3 5、導光体層 1 3 7 から構成される。上記実施の形態における部材と同一の部材には同一の符号を付してその説明を省略する。色変換シート 1 3 5 は、光透過性樹脂からなる透明シート 1 3 2 の片面に、蛍光体層 1 3 1 を形成したものである。

【0 1 4 8】

蛍光体層 1 3 1 は、蛍光体 3 6 を、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、又は尿素樹脂等の透明な基材に分散させたものである。透明シート 1 3 2 の材料には P E T を用いた。蛍光体層 1 3 1 の表面には微細な凹凸を設けることが好ましい。色変換シート 1 3 5 の上面（蛍光体層 1 3 1 の表面）と、色変換シート 1 3 5 上に設置されるガラス等とのなじみをよくし、境界面においてにじみがでることを防止するためである。また、透明シート 1 3 2 の導光体層 1 3 7 との接着面にも微細な凹凸を設けることが好ましい。色変換シート 1 3 5 と導光体層 1 3 7 との密着を防止し、境界面においてにじみがでることを防止するためである。

【0 1 4 9】

導光体層 1 3 7 はエポキシ樹脂製である。もちろん、シリコン樹脂等のその他の透明な樹脂等により導光体層 1 3 7 を形成することもできる。導光体層 1 3 7 の下面には反射膜 1 3 9 が形成され、導光体層 1 3 7 下面からの光の漏れが防止される。反射層 1 3 9 の材質は特に限定されない。L E D 1 1 5 が対向して配置される面以外の側面にも同様の反射層を設けることが好ましい。かかる側面からの光の漏れを防止するためである。反射層 1 3 9 を省略することもできる。

【0 1 5 0】

L E D 1 1 5 は、色変換フィルタ 1 3 0 の側面に対向する位置に設置される。L E D 1 1 5 を色変換フィルタ 1 3 0 の下面に対向する位置に設置することもできる。この場合には、当該下面には反射層 1 3 9 を設けない。以上のように構成された面状光源 9 における光の放射態様は以下の通りである。

【0 1 5 1】

まず、L E D 1 1 5 からの光は導光体層 1 3 7 の側面から導入され、色変換シ

ート 1 3 5 側の面（上面）より取り出される。かかる光の一部は、蛍光体層 1 3 1 を通過する際、蛍光体 3 6 により波長変換される。かかる波長変換された光と蛍光体 3 6 により波長変換されない光とが混色されることにより、全体として白色系の光が色変換シート 1 3 5 の上面から放射される。

【0 1 5 2】

なお、LED 1 1 5 と異なる発光波長の LED を用いることにより、色調の異なる白色系の光を発光させることができる。また、LED 1 1 5 に加えて、これと異なる発光波長の LED を用いることもでき、これらの LED の点灯状態を制御することにより、発光色の補正、調整をおこなうことができ、また、様々な色を発光可能な面状光源とすることができる。

【0 1 5 3】

（第 7 の実施の形態）

図 1 9 は、本発明の第 7 の実施の形態に係る発光装置であるキャップタイプの LED 1 4 0 の構成を示す図である。上記実施の形態における部材と同一の部材には同一の符号を付してその説明を省略する。

【0 1 5 4】

LED 1 4 0 は、第 4 の実施の形態における LED 1 1 5 の封止レジン 5 0 の表面に、蛍光体 3 6 を分散させた光透過性樹脂からなるキャップ 1 4 5 を被せることにより構成される。キャップ 1 4 5 は、蛍光体 3 6 を含有する光透過性樹脂をキャップ状に成型し、これを封止レジン 5 0 に被せることにより形成することができる。また、封止レジン 5 0 を形成した後、型成形等により形成することもできる。キャップ 1 4 5 の材料としては、本実施の形態ではエポキシ樹脂を用いた。尿素樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂等を用いることもできる。キャップ 1 4 5 に酸化チタン、窒化チタン、窒化タンタル、酸化アルミニウム、酸化珪素、チタン酸バリウム等からなる拡散剤を含ませることもできる。

【0 1 5 5】

このように構成された LED 1 4 0 では、発光素子 1 0 から放出された光の一部は、キャップ 1 4 5 を通過する際に、蛍光体 3 6 により波長変換される。かか

る波長変換された光と蛍光体 36 に変換されなかった青色系の光とが混合され、その結果、キャップ 145 表面からは白色系の光が外部放射される。

【0156】

(第 8 の実施の形態)

図 20 は、本発明の第 8 の実施の形態に係る発光装置である電球タイプの光源装置 150 の構成を示す図である。上記実施の形態における部材と同一の部材には同一の符号を付してその説明を省略する。

【0157】

この図 20 に示す光源装置 150 は、発光素子 10 と、蛍光ガラス 151、筐体部 152 から概略構成される。発光素子 10 には、筐体部 152 を介して電流が供給される。蛍光ガラス 151 は、希土類元素を賦活させた酸窒化物蛍光体又はセリウムイオンを賦活したランタン窒化ケイ素蛍光体を用いたガラスを図に示すように、中空略球状に成型したものである。

【0158】

発光装置 150 では、発光素子から放出された光が蛍光ガラス 151 を通過する際、その一部は蛍光体に吸収されて波長変換される。かかる波長変換された光と、蛍光ガラスを透過する発光素子の光とが混合されて外部放射される。なお、蛍光ガラスに、着色剤、及び／又は光拡散剤を含有させてもよい。

【0159】

図 21 に示されるのは、蛍光灯タイプの光源装置 160 であって、複数のチップ型 LED 161 と、筒状の蛍光ガラス 163、及び筐体部 165 から概略構成される。各 LED 161 は、基板 164 にマウントされる。各 LED 161 には、筐体部 165 を介して電流が供給される。蛍光ガラス 163 については、形状以外は上記蛍光ガラス 151 と同一である。発光装置 160 では、各 LED 161 から放出された光が蛍光ガラス 163 を通過する際、その一部は蛍光体に吸収されて波長変換される。かかる波長変換された光と、蛍光ガラスを透過する LED の光とが混合されて外部放射される。LED 161 には、波長 360～550 nm の範囲の光を発光可能なものが用いられる。例えば、発光波長 480 nm のチップ型 LED を用いることにより、白色系の発光が得られる。チップ型 LED

161に代えて砲弾型LED1を用いることもできる。さらに、蛍光体を実質的に励起、発光させない他のLEDを併用することもできる。

【0160】

図22に示されるのは、ブラウン管タイプの発光装置170である。発光装置170は、発光素子10、蛍光板171、及び光を透過しない材料からなる筐体172を備える。蛍光板171は、蛍光ガラス（希土類元素を賦活させた酸窒化物蛍光体又はセリウムイオンを賦活したランタン窒化ケイ素蛍光体を用いたガラス）を板状に加工したものである。このような構成では、発光素子10から放出した光は、蛍光板171内でその一部が波長変換され、波長変換されない光と混合しながら蛍光板171の発光面172より放射状に外部放射される。これにより、放射状の白色光が得られることとなる。

【0161】

図23に示されるのは、プロジェクタタイプの発光装置180である。発光装置180は、LED115及び反射板181を備える。反射板181はLED115の光軸に対して所定の傾斜角をもって配置される。本実施の形態では、反射板181を蛍光ガラス（希土類元素を賦活させた酸窒化物蛍光体又はセリウムイオンを賦活したランタン窒化ケイ素蛍光体を用いたガラス）により形成した。反射板181を光透過性材料（例えば、アクリル樹脂）により形成し、LEDに対向する面に蛍光体（希土類元素を賦活させた酸窒化物蛍光体又はセリウムイオンを賦活したランタン窒化ケイ素蛍光体を用いたガラス）を含有する層を形成してもよい。反射板181の一面182は鏡面化されている。

【0162】

例えば、当該一面に高反射率の金属を蒸着、メッキすること等により、鏡面処理を施す。このように構成された発光装置180では、LED115から放出された光は反射板181に至り、反射面182により反射されることにより所定の方向に放射される。反射板181内においてLED115の光の一部は波長変換され、かかる波長変換された光と波長変換されない光とが混合した光が発光面183より放射されることとなる。

【0163】

図 2 4 に示されるのは、発光部 1 9 1、グリップ部 1 9 2、及びグリップ部に内蔵される L E D（図示しない）から構成される発光灯 1 9 0 である。発光部 1 9 1 は、蛍光体 3 6 を分散させたアクリル樹脂を円筒状に加工、成型した部材で 1 ある。L E D は、赤色系 L E D 及び青色系 L E D の 2 種類を用いた。各 L E D は図示しない制御回路及び電源に接続される。

【 0 1 6 4 】

赤色系 L E D が点灯される場合には、L E D の光は発光部 1 9 1 の表面からそのまま放射される。即ち、発光部 1 9 1 は赤色に発光する。他方、青色系 L E D が点灯される場合には、L E D の光の一部は、発光部の蛍光体に波長変換され、そして、かかる波長変換された光と波長変換されずに放射された光とが混色して発光部 1 9 1 表面から放射される。これにより、発光部 1 9 1 は白色に発光する。例えば、各 L E D を交互に点灯し、赤色と白色を交互に発光することができる。なお、用いられる L E D、及び L E D の点灯態様はこれに限定されるものではない。

【 0 1 6 5 】

図 2 5 には、文字表示等を行うことができるディスプレイ 2 0 0 が示される。図 2 5（a）はディスプレイ 2 0 0 を表示部 2 1 0 の表示面 2 1 1 側よりみた図であり、同図（b）は（a）における A-A 線断面図である。ディスプレイ 2 0 0 は、表示部 2 1 0、L E D 2 2 0、筐体 2 3 0 から概略構成される。

【 0 1 6 6 】

表示部 2 1 0 は光透過性材料（例えばアクリル樹脂）からなり、その裏面の一部には、所望の文字、図形等の形状になるように蛍光体層 2 1 5 が形成されている。蛍光体層 2 1 5 は、蛍光体 3 6 を光透過性材料に分散させたものを塗布等することにより形成される。また、蛍光体層 2 1 5 を、蛍光ガラス（希土類元素を賦活させた酸窒化物蛍光体又はセリウムイオンを賦活したランタン窒化ケイ素蛍光体を用いたガラス）により形成してもよい。さらに、図 2 6 に示されるように表示部 2 1 0 に埋め込まれるように蛍光体層 2 1 5 を形成することもできる。L E D 2 2 0 は青色系の発光をする L E D である。

【 0 1 6 7 】

ディスプレイ 200 では、蛍光体層 215 が、その裏面側に形成される表示面 211 部分から放出される光は、蛍光体層 215 を通って外部放射される光、即ち、蛍光体により波長変換された光と、波長変換されない光とが混合されたものである。従って、当該部分からは白色光が放射される。他方、その他の表示面 211 部分からは、LED からの光がそのまま波長変換されずに放射される。即ち、青色光が放射される。このように、表示面 211 の一部を白色、その他の部分を青色により表示でき、もって、所望の文字、図形等の表示ができる。

【0168】

(第 9 の実施の形態)

図 27 は、本発明の第 9 の実施の形態に係る発光装置である表示装置 210 の構成を示す部分拡大図である。

【0169】

この図 27 に示す表示装置 210 は、第 1 の実施の形態の LED1 (以下、W-LED という) と、RGB の各 LED とを組み合わせたものである。表示装置 210 は、フルカラーの LED ディスプレイ等に利用できるものである。表示装置 210 は概略矩形の表示部 211 を備え、表示部 211 には、RGB の各 LED と W-LED とにより構成される LED ユニット 212 がマトリックス状に配置される。LED ユニット 212 内の各 LED の配置は任意に選択できるものである。

【0170】

以下、図 28 を参照しながら表示装置 210 の表示方法について説明する。入力部 220 より入力される画像データは画像データ記憶手段 230 に一時的に保存される。制御部 240 には図示しないパターン選択回路、輝度変調回路、点滅回路が内蔵され、画像データ記憶手段 230 に保存される画像データに従い各 LED ユニット 212 の点灯状態を制御する制御信号を出力する。各 LED ユニット 201 は制御信号に応じた輝度及び色に点灯され、もって、表示部 250 には特定の形状等が特定の輝度及び色により表示される。

【0171】

表示装置 210 においては、RGB の各 LED 及び W-LED とを組み合わせ

てLEDユニットとしたが、W-LEDのみでLEDユニットを構成し、これをマトリックス状に配置することにより表示部201とすれば、白色（W-LEDを点灯）又は黒色（W-LEDを消灯）により任意の形状等を表示可能な表示装置を得ることができる。この場合にも、各LEDユニットの輝度を階調制御することができ、モノクロのLEDディスプレイ等に利用ができる。

【0172】

（第10の実施の形態）

図29は、本発明の第10の実施の形態に係る発光装置であるチップ型LED2を利用した車両用信号機300の構成を示す図である。

【0173】

信号機300は表示部302を備え、表示部302にはチップ型LED2がマトリックス状に配置される。図中符号301は筐体である。表示部302には図示しない有色透明のカバーが被せられる。各LED3は制御手段により点灯状態が制御され、LED2が点灯することにより生ずる白色系の光は、有色透明のカバーを通過することにより着色されて視認される。

【0174】

もちろん無色透明のカバーを用いることにより白色を表示する信号機とすることもできる。各LED2への電源の供給は各LED2を並列的又は直列的に接続することにより行われる。直列的に接続する場合には、LED2を複数の群に分け、各群毎に電源を供給することもできる。例えば、各LED群を表示部において同心円を描くように配置することにより、全体として円形にLEDが配置された表示部302とすることができる。尚、点灯状態の制御についてもLED群毎に行うこともできる。

【0175】

チップ型LED2をマトリックス状に用いて光源を形成することにより、表示部全体に渡って一様な輝度で発光させることができ、従来の電球を用いた場合に生ずる輝度のむらが低減される。上記のようにLED群毎に点灯状態の制御を行うことにより、部分的に輝度の異なる表示も可能である。尚、チップ型LED2の配置方法及び配置密度は目的に応じて任意に選択できるものである。

【 0 1 7 6 】

【実施例】

以下に、本発明で用いる蛍光体 3 6 の実施例を説明する。

実施例 1：単相アルファサイアロン蛍光体の作製

まず、単相アルファサイアロン蛍光体を実際に作製した際の実施例 1 - 1 ~ 1 - 2 を説明する。

【 0 1 7 7 】

(実施例 1 - 1)

単相アルファサイアロン蛍光体を作製するために、ボールミル装置（フリッチェ社製、遊星型ミル）を用い、以下に示す 8 つの原料粉末を混合した。但し、その原料粉末を出発原料として用いた化学試薬のモル比は次の①～⑧に記述する通りとした。

【 0 1 7 8 】

①Ca-アルファサイアロン ($\text{Ca}_{0.75}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$)

窒化ケイ素 (Si_3N_4)：窒化アルミニウム (AlN)：酸化カルシウム (CaO)
=13:9:3

②Eu-アルファサイアロン ($\text{Eu}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{25.25}\text{O}_{0.75}$)

窒化ケイ素 (Si_3N_4)：窒化アルミニウム (AlN)：酸化ユーロピウム (Eu_2O_3)
=13:9:1

③Pr-アルファサイアロン ($\text{Pr}_{0.6}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$)

窒化ケイ素 (Si_3N_4)：窒化アルミニウム (AlN)：酸化プラセオジム (Pr_6O_{11})
=30:27:1

④Tb-アルファサイアロン ($\text{Tb}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$)

窒化ケイ素 (Si_3N_4)：窒化アルミニウム (AlN)：酸化テルビウム (Tb_4O_7)
=26:18:1

⑤Dy-アルファサイアロン ($\text{Dy}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$)

窒化ケイ素 (Si_3N_4)：窒化アルミニウム (AlN)：酸化ディスプロシウム (Dy_2O_3)
=13:9:1

⑥Y-アルファサイアロン ($\text{Y}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$)

窒化ケイ素(Si_3N_4):窒化アルミニウム(AlN):酸化ディスプロシウム(Dy_2O_3)
=13:9:1

⑦Yb-アルファサイアロン($\text{Yb}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$)

窒化ケイ素(Si_3N_4):窒化アルミニウム(AlN):酸化イッテルビウム(Yb_2O_3)
=13:9:1

⑧Er-アルファサイアロン($\text{Er}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$)

窒化ケイ素(Si_3N_4):窒化アルミニウム(AlN):酸化エルビウム(Er_2O_3)
=13:9:1

次に、 Eu^{2+} イオンの賦活を変化させたCa-アルファサイアロン蛍光体を、上記①及び②の原料粉末を用いて、下記[1]～[7]に示すように七種類作製した。作製条件は、原料粉末を以下のモル比に混合し、ホットプレス装置（日新技研社製、商品名NEV-HP3）を用い、20MPaの加圧下、1700℃、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させた。

【0179】

[1]Ca(0%Eu)-アルファサイアロン蛍光体($\text{Ca}_{0.75}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$)

①Ca-アルファサイアロンのみを原料とした。

【0180】

[2]Ca(5%Eu)-アルファサイアロン蛍光体($\text{Ca}_{0.75}\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$)

①Ca-アルファサイアロン:②Eu-アルファサイアロン=95:5

[3]Ca(10%Eu)-アルファサイアロン蛍光体($\text{Ca}_{0.60}\text{Eu}_{0.10}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$)

①Ca-アルファサイアロン:②Eu-アルファサイアロン=90:10

[4]Ca(20%Eu)-アルファサイアロン蛍光体($\text{Ca}_{0.60}\text{Eu}_{0.10}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$)

①Ca-アルファサイアロン:②Eu-アルファサイアロン=80:20

[5]Ca(30%Eu)-アルファサイアロン蛍光体($\text{Ca}_{0.63}\text{Eu}_{0.15}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$)

①Ca-アルファサイアロン:②Eu-アルファサイアロン=70:30

[6]Ca(50%Eu)-アルファサイアロン蛍光体(Ca_{0.38}Eu_{0.25}Si_{9.75}Al_{2.25}N_{15.25}O_{0.75})

①Ca-アルファサイアロン体：②Eu-アルファサイアロン=50:50

[7]Ca(70%Eu)-アルファサイアロン蛍光体(Ca_{0.23}Eu_{0.35}Si_{9.75}Al_{2.25}N_{15.25}O_{0.75})

①Ca-アルファサイアロン体：②Eu-アルファサイアロン=30:70

図30に、これら[1]～[7]の蛍光体の励起スペクトル図を示す。この図30から分かるように、いずれの蛍光体の励起スペクトルにも、280nmと400～450nmに広いピークが認められる。この2つのピークは、Eu²⁺イオンが賦活される割合が50%まで、賦活量の増加にともないピーク強度の増大が見られる。一方、賦活量が50%を超えると、濃度消光によるピーク強度の減少が起こるが、それでも賦活量が30%のときよりピーク強度は依然として高い。

【0181】

励起スペクトルに現れた二つのピークの内、280nmのピークは、母体材料Ca-アルファサイアロンが励起されたピークに帰属し、400～450nmのピークは、Eu-(N又はO)の電荷移動吸収帯に帰属する。後者のEu-(N, O)の電荷移動吸収帯に帰属するピークは、Eu²⁺イオンの賦活量の増加にともない長波長側にシフトしていることから、InGaN系青色LEDの励起光(450～550nm)として利用可能である。

【0182】

図31は、Eu²⁺イオンの賦活量を変化させたCa-アルファサイアロン蛍光体の発光スペクトルを示す図である。

【0183】

この図31に示すように、観測されたピークは1つであり、このピークは、Eu²⁺イオンの賦活量の増加にしたがって560nmから590nmに継続的にシフトした。この発光スペクトルにおいても、図30に示した励起スペクトルと同様に、ピークの最大強度は、Eu²⁺イオンの賦活量が50%のとき観測され、賦活量が50%を超えると、濃度消光によるピーク強度の減少が起こるが、それでも賦活量が30%のときよりピーク強度は依然として高い。

【0184】

なお、以上のCa-アルファサイアロン蛍光体がEu²⁺イオン賦活量を有するのは、前述の通り、賦活したEu²⁺イオン間の距離が約5Åも離れていることによるものである。

【0185】

次に、原料粉末を、①Ca-アルファサイアロン：②Pr-アルファサイアロン=50：50のモル比に混合し、この混合粉末をホットプレス装置（日新技研社製、商品名NEV-HP3）を用いて20MPaの加圧下、1700℃、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させてPr³⁺イオンを賦活させたCa-アルファサイアロン蛍光体(Ca_{0.38}Eu_{0.25}Si_{9.75}Al_{2.25}N_{15.25}O_{0.75})を合成した。

【0186】

図32（a）（b）は、各々、Pr³⁺イオンを賦活させたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示す図である。

【0187】

この図32（a）（b）に示すように、励起スペクトルには、263nmに広いピークと、460nm付近にPr³⁺イオンのf-f遷移に基づく輝線ピークが観測された。発光ピークには、450～750nmにPr³⁺イオンのf-f遷移に基づく輝線ピークが観測された。

【0188】

次に、原料粉末を、①Ca-アルファサイアロン：④Tb-アルファサイアロン=50:50のモル比に混合し、この混合粉末をホットプレス装置（日新技研社製、商品名NEV-HP3）を用いて20MPaの加圧下、1700℃、1atmの窒素雰囲気中1時間反応させてTb³⁺イオンを賦活させたCa-アルファサイアロン蛍光体（Ca_{0.38}Tb_{0.25}Si_{9.75}Al_{2.25}N_{15.25}O_{0.75}）を合成した。

【0189】

図33（a）（b）は、各々、Tb³⁺イオンを賦活させたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示す図である。

【0190】

この図33（a）（b）に示すように、励起スペクトルには、263nmに広いピーク

クが認められた。発光ピークには、470~650nmに Tb^{3+} イオンのf-f遷移に基づく輝線ピークが観測された。この輝線ピークは、550nmにおいて最大であり、緑色発光として観測される。

【0191】

次に、原料粉末を、①Ca-アルファサイアロン:②Eu-アルファサイアロン:⑤Dy-アルファサイアロン=50:40:10のモル比に混合し、この混合粉末をホットプレス装置（日新技研社製、商品名NEV-HP3）を用いて20MPaの加圧下、1700℃、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させて Eu^{3+} イオンを賦活させたCa-アルファサイアロン蛍光体に、さらに Dy^{3+} を共賦活させた蛍光体($Ca_{0.38}Eu_{0.20}Dy_{0.05}Si_{9.75}Al_{2.25}N_{15.25}O_{0.75}$)を合成した。

【0192】

図34(a)(b)は、各々、 Eu^{2+} イオンと Dy^{3+} イオンとともに賦活させたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示す図である。

【0193】

この図34(a)(b)に示すように、励起スペクトルには、290nmと450nmに広いピークが2つ認められた。この2つのピークの内、290nmのピークは、母体材料のCa-アルファサイアロンが励起されたピークに帰属し、450nmのピークは、Eu-(N,0)の電荷移動吸収帯に帰属する。発光ピークに観測されるピークは、1つであり、このピークは、 Eu^{2+} イオンのd-f遷移に基づいている。

【0194】

次に、原料粉末を、⑥Y-アルファサイアロン:②Eu-アルファサイアロン=95:5のモル比に混合し、この混合粉末をホットプレス装置（日新技研社製、商品名NEV-HP3）を用いて20MPaの加圧下、1700℃、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させて Eu^{3+} イオンを賦活させたY-アルファサイアロン蛍光体($Y_{0.38}Eu_{0.02}Si_{9.75}Al_{2.25}N_{15.25}O_{0.75}$)を合成した。

【0195】

図35(a)(b)は、各々、 Eu^{2+} イオンを賦活させたY-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示す図である。

【0 1 9 6】

この図 3 5 (a) (b) に示すように、励起スペクトルには、310nm と 410nm に広いピークが 2 つ認められた。発光ピークには、570nm にピークが観測され、このピークは、 Eu^{2+} イオンの d-f 遷移に基づいている。

【0 1 9 7】

次に、⑦の Yb^{2+} アルファサイアロン ($\text{Yb}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$) をそのまま蛍光体とした。

【0 1 9 8】

図 3 6 (a) (b) は、各々、 Yb^{2+} アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示す図である。

【0 1 9 9】

この図 3 6 (a) (b) に示すように、励起スペクトルには、約 240nm に広いピークが観測された。発光ピークには、510nm にピークが観測され、このピークは、 Yb^{2+} イオンの d-f 遷移に基づいている。

【0 2 0 0】

次に、⑧の Er-アルファサイアロン ($\text{Er}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$) をそのまま蛍光体とした。

【0 2 0 1】

図 3 7 (a) (b) は、各々、 Er^{3+} アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示す図である。

【0 2 0 2】

この図 3 7 (a) (b) に示すように、励起スペクトルには、263nm に広いピークと、400nm 付近に Er^{3+} イオンの f-f 遷移に基づく輝線ピークが観測された。発光ピークには、500~600nm に Er^{3+} イオンの f-f 遷移に基づく輝線ピークが観測された。

【0 2 0 3】

なお、原料の調製、モル比、作製条件などの細部については、様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0 2 0 4】

このような希土類元素を賦活させた酸窒化物蛍光体は、その励起スペクトルの位置が、従来の酸化物蛍光体と比較して長波長側にシフトし、吸収ピークが、青色LEDが発する発光(450~500nm)に重なる。このため、青色の発光素子10を光源とするLED1の高輝度化を可能とする。

【0205】

また、この希土類元素を賦活させた酸窒化物蛍光体は、母体材料がアルファサイアロンであるため、熱及び機械的性質、さらに化学的安定性に優れる。したがって、厳しい環境下においても安定に動作可能な、すなわち耐光性に優れた、希土類元素を賦活させた酸窒化物蛍光体の提供が可能となる。

【0206】

(実施例1-2)

単相アルファサイアロンのその他の実施例として、後述する実施例2-5において、試料A~G、及び試料K~Nを作製し、その蛍光特性を測定した。

【0207】

実施例2：混合アルファサイアロン蛍光体の作製

次に、混合アルファサイアロン蛍光体を実際に作製した際の実施例2-1~2-5を説明する。

【0208】

(実施例2-1)

$\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{AlN} = 79.0 : 1.5 : 2.2 : 15.8$ (モル比)の混合物(ただし、CaOは炭酸カルシウムとして加えた)を直径10mmの金型で $200\text{kg}/\text{cm}^2$ で成形後、窒素雰囲気中で 1750°C に1時間、 20MPa の加圧下でホットプレス焼結した。加熱後、焼結体を粉砕し粉末X線回折(理学社製、商品名RINT2200)を測定すると、 α -サイアロン66質量%、 β -サイアロン18質量%および未反応の α -窒化ケイ素15質量%から成る材料が得られた。

粉末全体の組成を α -サイアロンの組成式で示すと、 $(\text{Ca}_{0.11}, \text{Eu}_{0.14})(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ である。材料の励起スペクトルは、図38の(1)で示すもので、約300nmのピークは、母材のCa- α -サイアロンの励起によるもので、3

500～500 nmのピークは、Eu- (0,N) の電荷移動吸収帯に帰属することから、InGaN系青色LED (450～500 nm) を励起光として利用可能である。図39の(1)で示すのが発光スペクトルで、580 nm付近にピークを持つ。

【0209】

(実施例2-2)

$\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{AlN} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 75.9 : 1.0 : 3.2 : 17.2 : 1.72$ (モル比) の混合物 (ただし、CaOは炭酸カルシウムとして加えた) を直径10 mmの金型で200 kg/cm²で成形後、アルゴン雰囲気で1750℃に2時間加熱した。加熱後、焼結体を粉砕し粉末X線回折 (理学社製、商品名RINT2200) を測定すると、 α -サイアロン68質量%、 β -サイアロン24質量%および未反応の α -窒化ケイ素8質量%から成る材料が得られた。

粉末全体の組成を α -サイアロンの組成式で示すと、 $(\text{Ca}_{0.15}, \text{Eu}_{0.06})(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ である。図38の(2)、図39の(2)で示すように、それぞれ350～500 nmに励起ピーク、550～650 nmに発光ピークを示した。

【0210】

(実施例2-3)

$\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{Tb}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{AlN} = 79.0 : 1.5 : 2.2 : 15.8$ (モル比) の混合物 (ただし、CaOは炭酸カルシウムとして加えた) を直径10 mmの金型で200 kg/cm²で成形後、窒素雰囲気で1700℃に2時間加熱した。加熱後、焼結体を粉砕し粉末X線回折 (理学社製、商品名RINT2200) を測定すると、 α -サイアロン68質量%、 β -サイアロン16質量%および未反応の α -窒化ケイ素16質量%から成る材料が得られた。

粉末全体の組成を α -サイアロンの組成式で示すと、 $(\text{Ca}_{0.11}, \text{Tb}_{0.14})(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ である。材料は、約400 nmおよび540 nmに主なピークを持つ発光を示した。

【0211】

(実施例2-4)

$\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{Yb}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{AlN} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 75.9 : 1.0 : 3.2 : 17.2 : 1$

・ 72 (モル比) の混合物 (ただし、CaOは炭酸カルシウムとして加えた) を直径10mmの金型で200kg/cm²で成形後、窒素雰囲気で1750℃に2時間加熱した。加熱後、焼結体を粉砕し粉末X線回折 (理学社製、商品名RINT2200) を測定すると、 α -サイアロン70質量%、 β -サイアロン22質量%および未反応の α -窒化ケイ素8質量%から成る材料が得られた。

粉末全体の組成を α -サイアロンの組成式で示すと、(Ca_{0.15}Yb_{0.06})(Si,Al)₁₂(O,N)₁₆である。材料は、450~600nmに幅広いピークを持つ発光を示した。

【0212】

このような混合アルファサイアロン蛍光体は、従来実用化されていた酸化物蛍光体に比較して励起スペクトルが長波長側にシフトし、青色LEDの発光 (450~500nm) に重なる。このため青色LEDを励起光とする白色LEDの高輝度化を可能とする。

【0213】

また、アルファサイアロンは耐熱材料として開発されたため、熱的・機械的および化学的安定性が高い。従って、厳しい環境下においても安定的な動作が可能で、耐光性に優れたアルファサイアロン系蛍光体が提供される。

【0214】

(実施例2-5)

次に、種々のCa-アルファサイアロン (Ca- α -sialon) : Eu²⁺蛍光体を作製し、その蛍光特性を測定した。ここで、試料A~G、及び試料K~Nは、単相アルファサイアロン、試料H~Jは混合アルファサイアロンである。

【0215】

Ca- α -sialon : Eu²⁺蛍光体の作製に当たって、まず、出発原料としてCaO, Si₃N₄, AlN, Al₂O₃およびEu₂O₃を所定比に秤量し、アセトンと湿式混合した。原料混合粉を厚さ0.1mmのMo (モジュール) 板を用いて作製し、Mo製容器に充填した。高周波誘導加熱炉を用いて、図40の温度プロファイルに示すように、大気圧アルゴン雰囲気下1600~1750℃で、2時間焼成した。

【0216】

これによって作製されたCa- α -sialon:Eu²⁺の試料の組成(モル比)を図4 1に示し、原子%を図4 2に示す。但し、図4 1及び図4 2において、※3015は、Ca- α -sialonの一般式Ca_{0.5m}Si_{12-(m+n)}Al_(m+n)O_nN_{16-n}におけるm=3.0,n=1.5を示す。同様に、2010はm=2.0,n=1.0、1005はm=1.0,n=0.5、3030はm=3.0,n=3.0、2015はm=2.0,n=1.5、05025はm=0.5,n=0.25、0505はm=0.5,n=0.5、2613はm=2.6,n=1.3を示す。また、Eu/Caは、元素比、Eu%は、全CaサイトのうちEuで置換した割合を示す。また、原子%は、それぞれの元素の数的割合を、全元素数を100として表したものである。

【0 2 1 7】

さらに、図4 1に示した組成の励起・発光スペクトルを、5種類に分類して図4 3～図5 2に示す。また、試料A～Nは、粉末状にして室温で測定した。測定条件はすべての試料A～Nで同一とした。試料A, B, Cは、En₂O₃を全体の3.0mol%として、m,nを変化させたものであり、その励起スペクトルを図4 3に示し、発光スペクトルを図4 4に示す。

【0 2 1 8】

試料D, Eは、En₂O₃を全体の3.0mol%として、試料A, BよりN/O比が小さくなるようにm,nを定めたものであり、その励起スペクトルを図4 5に示し、発光スペクトルを図4 6に示す。

【0 2 1 9】

試料F, G, Hは、En₂O₃を全体の1.5mol%として、m,nを変化させたものであり、また、試料F, Gは、それぞれ試料A, Bと同じm,n値をもちEu含有量が少ないものであり、その励起スペクトルを図4 7に示し、発光スペクトルを図4 8に示す。

【0 2 2 0】

試料I, Jは、En₂O₃を全体の1.0mol%として、m,nを変化させたものであり、また、試料Iは、試料Hと同じm,n値をもちEu含有量が少ないものであり、試料Jは、試料IよりN/O比を小さくしたものであり、その励起スペクトルを図4 9に示し、発光スペクトルを図5 0に示す。

【0 2 2 1】

試料K, L, M, Nは、 En_2O_3 を全体の1.0～1.2mol%として、m, nを変化させたものであり、また、試料Kは、試料Aと同じm, n値をもちEu含有量が少ないものであり、試料M, Nは、試料Bと同じm, n値をもちEu含有量が少ないものであり、試料Lは、試料Kと試料Mの間のm, n値をもつものであり、その励起スペクトルを図51に示し、発光スペクトルを図52に示す。

【0222】

また、試料A～Jの発光特性をそれぞれ比較しやすいように、試料A～Jの励起スペクトルを図53に、発光スペクトルを図54にまとめて示す。

【0223】

さらに、 $\text{Ca-}\alpha\text{-sialon}$ は、 $\text{Ca}_{0.5m}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ の一般式をもつことから、m値を増加させることは、Ca含有量とAl含有量の増加およびSi含有量の減少を示す。n値を増加させることは、N/O比を小さくすることとSi含有量の減少を示す。また、原料としてCaOを用いているのでmとnの関係は $2m \leq n$ を満たす必要があり、Ca含有量を固定すると $2m=n$ のときが最もN/O比が大きい。

【0224】

図53及び図54において、試料A～Nまで14種類の試料の励起・発光スペクトルをそれぞれ比較してみると、以下のような知見が得られる。

【0225】

1. 組成全体としてのEu含有量を固定し、Ca含有量を増加させると、励起・発光スペクトルともに長波長側にシフトし、発光強度が増大する傾向がみられる。但し、Ca含有量を増加させるとき、mを変化させるため、Si/Al比が小さくなり、このためEu周辺の配位環境が異なる可能性も考えられる。

【0226】

2. mおよびn値を固定し、Eu/Ca比を小さくすると、励起・発光スペクトルともに長波長側にシフトし、発光強度が増大する傾向がみられる。Eu%は15～20%程度が最適と考えられる。

【0227】

3. m値を固定し、n値を増加させてN/O比を小さくすると、励起・発光スペクトルは、低波長側にシフトするものと(AD, BE)、長波長側にシフトするもの(I

、J)がみられた。発光強度はいずれも小さくなった。これはn値を変化させると同時にSi/Al比も変化するのでその影響も考える必要があると思われる。

【0 2 2 8】

4. 励起スペクトルについては、300、390および450 nm付近にピークがあると推察されるが、300nm付近のピークはすべての試料で変化しない。一方、400nmと450 nm付近のピーク強度比は、全体としてのEu含有量に依存して、Eu含有量の多い試料ほど450nm付近の強度が大きくなる傾向がみられる。

【0 2 2 9】

実施例 3：セリウムイオンを賦活させたランタン窒化ケイ素蛍光体の作製

LaN、CeN及びSi₃N₄を原料粉末とし、モル比でLaN: CeN:Si₃N₄=0.7:0.3:1.0となるように各原料粉末を秤量し、これら原料粉末を乳鉢を用いて、アルゴンガス雰囲気としたグローボックス内で混合した。得られた混合粉末をペレットに成形後、反応焼結炉を用いて10気圧の窒素雰囲気下において1900℃、2時間の条件でLa_{0.7}Si₃N₅: 0.3Ceを合成した。

【0 2 3 0】

図55は、(a)にLa_{0.7}Si₃N₅: 0.3Ceの励起、(b)に、その発光スペクトルを示した図である。

【0 2 3 1】

図55 (b) から確認されるように、La_{0.7}Si₃N₅: 0.3Ceでは、358nmの紫外線照射下で440nm、470nmにおいて青色発光が観察された。一般に、Ce³⁺イオンは、(5d)励起状態から(4f)基底状態へのf-d遷移に基づく発光を示す。このことから、観察された青色発光は、Ce³⁺イオンの $2T_2(5d^1) \rightarrow 2F_{5/2}(4f^1)$ と、 $2T_2(5d^1) \rightarrow 2F_{5/2}(4f^1)$ の遷移に帰属すると考えられる。すなわち、La_{0.7}Si₃N₅: 0.3CeのCe³⁺イオンに配置している9個のN原子がCe³⁺イオンに対して立体結晶場を作ると仮定すると、Ce³⁺イオンの5d軌道エネルギーは $2E$ と $2T_2$ に分裂し、さらに、スピナー軌道相互作用によりエネルギー順位の低い $2T_2$ は T_7 と T_5 に分裂する。4f軌道エネルギーは、スピン - 軌道相互作用により $2F_{5/2}$ と $2F_{7/2}$ に分裂する。

【0 2 3 2】

また、La_{0.7}Si₃N₅: 0.3Ceでは、図55 (a) から確認されるように、励起ス

ペクトルに三つのピークが観察された。この内の263nmのピークは、母体材料である LaSi_3N_5 を励起したピークに帰属し、他方の315nmのショルダーピークと358nmのピークは、 Ce^{3+} の $2\text{F}_{5/2} \rightarrow 2\text{T}_2$ と $2\text{F}_{7/2} \rightarrow 2\text{T}_2$ にそれぞれ帰属する。

【 0 2 3 3 】

このことから $\text{La}_{0.7}\text{Si}_3\text{N}_5: 0.3\text{Ce}$ は、紫外線励起蛍光体であり、青色発光蛍光体であると理解される。

【 0 2 3 4 】

次に、 LaN 、 CeN 、及び Si_3N_4 を原料粉末とし、モル比で、

[1] $\text{LaN}:\text{CeN}:\text{Si}_3\text{N}_4=0.9:0.1:1.0$

[2] $\text{LaN}:\text{CeN}:\text{Si}_3\text{N}_4=0.7:1.3:1.0$

[3] $\text{LaN}:\text{CeN}:\text{Si}_3\text{N}_4=0.5:0.5:1.0$

[4] $\text{LaN}:\text{CeN}:\text{Si}_3\text{N}_4=0.9:1.0:1.0$

となるように各原料粉末を秤量し、これら原料粉末を乳鉢を用いて、アルゴンガス雰囲気としたグローボックス内で混合した。得られた混合粉末をペレットに成形後、反応焼結炉を用いて10気圧の窒素雰囲気下において1900℃、2時間の条件で $\text{La}_{1-x}\text{Si}_3\text{N}_5:x\text{Ce}$ ($x=0.1, 0.3, 0.5, 1.0$)を合成した。

【 0 2 3 5 】

各合成試料について観察された励起・発光スペクトルは、発光強度を除いて上記で得られた $\text{La}_{0.7}\text{Si}_3\text{N}_5: 0.3\text{Ce}$ の励起・発光スペクトルと一致した。青色発光強度は LaSi_3N_5 における La^{3+} サイトに固溶置換により賦活する Ce^{3+} イオンの割合により変化した。

【 0 2 3 6 】

図56は、 La^{3+} サイトに固溶置換により賦活する Ce^{3+} イオンの割合による Ce^{3+} イオンが示す $2\text{T}_2(5\text{d}^1) \rightarrow 2\text{F}_{5/2}(4\text{f}^1)$ (440nmにおける)に帰属する青色発光強度を示したグラフである。

【 0 2 3 7 】

図56から確認されるように、青色発光強度は、賦活する Ce^{3+} イオンの割合 x が0.3になるまで増加し、0.3を超えると、濃度消光により青色発光強度が低下する。この結果から、紫外線励起蛍光体とするには、 $\text{La}_{1-x}\text{Si}_3\text{N}_5: x\text{Ce}$ において0.1

$x < 0.5$ が適当であると理解される。

【 0 2 3 8 】

次に、LaN, CeN, 及び Si_3N_4 を原料粉末とし、モル比で、

[1] LaN:CeN: Si_3N_4 =0.4:0.6:1.0

[2] LaN:CeN: Si_3N_4 =0.5:0.5:1.0

[3] LaN:CeN: Si_3N_4 =0.6:0.4:1.0

[4] LaN:CeN: Si_3N_4 =0.7:0.3:1.0

[5] LaN:CeN: Si_3N_4 =0.8:0.2:1.0

[6] LaN:CeN: Si_3N_4 =0.9:0.1:1.0

となるように各原料粉末を秤量し、これら原料粉末を乳鉢を用いて、アルゴンガス雰囲気としたグローボックス内で混合した。得られた混合粉末をペレットに成形後、反応焼結炉を用いて10気圧の窒素雰囲気下において1900℃、2時間の条件で $\text{La}_{1-x}\text{Si}_3\text{N}_5: x\text{Ce}$ ($x=0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1$)を合成した。

【 0 2 3 9 】

図 5 7 は、得られた合成材料を室温において加速電圧5keVの電子線により励起して得たカソードルミネセンススペクトルを示した図である。

【 0 2 4 0 】

この図 5 7 から確認されるように、賦活する Ce^{3+} の割合 x が0.6から0.1へと減少するのに反してカソードルミネセンス強度は増大した。この結果から、VEDやFEDなどに適用可能な電子線励起蛍光体とするには、 $\text{La}_{1-x}\text{Si}_3\text{N}_5: x\text{Ce}$ において $0.0 < x < 0.2$ が適当であると理解される。

【 0 2 4 1 】

また、図 5 7 に示したカソードルミネセンススペクトルには、図 5 5 (b) と若干異なり、 $2\text{T}_2(5\text{d}1) \rightarrow 2\text{F}_{5/2}\text{T}_7(4\text{f}1)$ 、 $2\text{T}_2(5\text{d}1) \rightarrow 2\text{F}_{5/2}(4\text{f}1)$ 、及び $2\text{T}_2(5\text{d}1) \rightarrow 2\text{F}_{7/2}(4\text{f}1)$ と、 $2\text{T}_2(5\text{d}1)$ の三つの遷移に帰属すると考えられる発光が観察される。これは、賦活する Ce^{3+} の割合が変化することによらない、 Ce^{3+} イオン周りの配置環境が変わり、 $2\text{T}_2(5\text{d}1) \rightarrow 2\text{F}_{5/2}\text{T}_7(4\text{f}1)$ 及び $2\text{T}_2(5\text{d}1) \rightarrow 2\text{F}_{5/2}\text{T}_5(4\text{f}1)$ の遷移に帰属する Ce^{3+} イオンの発光強度が変化したためと考えられる。

【 0 2 4 2 】

もちろん、これらの内容に限定されるものではない。 $\text{La}_{1-x}\text{Si}_3\text{N}_5: x\text{Ce}$ の合成方法、合成条件などの細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。

【0243】

本発明は、上記の実施の形態及び実施例の説明に何ら限定されるものではない。特許請求の範囲の記載を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様も本発明に含まれる。

【0244】

以下、次の事項を開示する。

(1) 前記発光素子は、リードフレームに設けられたカップ部に載置され、前記蛍光体を含有する前記光透過性材料が前記カップ部に充填されている、ことを特徴とする請求項3に記載の発光装置。

(2) 前記発光素子は、リードフレームに設けられたカップ部に載置され、前記蛍光体を含有する前記光透過性材料からなる蛍光体層が前記発光素子の表面に設けられている、ことを特徴とする請求項3に記載の発光装置。

(3) 前記発光素子は、リードフレームに設けられたカップ部に載置され、前記蛍光体を含有する前記光透過性材料により、前記発光素子、及び前記リードフレームの一部が被覆されている、ことを特徴とする請求項3に記載の発光装置

(4) 前記発光素子は基板に載置され、前記蛍光体を含有する前記光透過性材料からなる蛍光体層が前記発光素子の表面に設けられている、ことを特徴とする請求項3に記載の発光装置。

(5) 前記発光素子は基板に載置され、前記蛍光体を含有する前記光透過性材料により前記発光素子が封止されている、ことを特徴とする請求項3に記載の発光装置。

(6) 前記発光素子は基板に設けられたカップ部に載置され、前記蛍光体を含有する前記光透過性材料が前記カップ部に充填されている、ことを特徴とする請求項3に記載の発光装置。

(7) 前記発光素子は基板に設けられたカップ部に載置され、前記蛍光体を含有する前記光透過性材料からなる蛍光体層が前記発光素子の表面に設けられている

ことを特徴とする請求項 3 に記載の発光装置。

(8) 前記蛍光体を含有する前記光透過性材料からなる蛍光体層が、前記発光素子の基板表面に設けられている、ことを特徴とする請求項 3 に記載の発光装置。

(9) 前記蛍光体を含有する前記光透過性材料からなる蛍光体層が、前記発光素子の側面にも設けられている、ことを特徴とする (8) に記載の発光装置。

(1 0) 前記蛍光体からなる蛍光体層が、前記発光素子の基板表面に設けられている、ことを特徴とする請求項 4 に記載の発光装置。

(1 1) 前記蛍光体からなる蛍光体層が、前記発光素子の側面にも設けられている、ことを特徴とする (1 0) に記載の発光装置。

(1 2) 前記発光素子の光放出方向に反射板が備えられる、ことを特徴とする請求項 3 に記載の発光装置。

(1 3) 前記反射板の前記発光素子に対向する面上に、前記蛍光体を含有する前記光透過性材料からなる蛍光体層が設けられている、ことを特徴とする (1 2) に記載の発光装置。

(1 4) 前記発光素子の光放出方向に反射板が備えられる、ことを特徴とする請求項 4 に記載の発光装置。

(1 5) 前記反射板は前記蛍光体からなり、該反射板の前記発光素子に対向する面と反対の面は鏡面化されている、ことを特徴とする (1 4) に記載の発光装置。

(1 6) 前記発光素子の光放出方向に、前記蛍光体を含有した前記光透過性材料からなる蛍光体層が備えられる、ことを特徴とする請求項 3 に記載の発光装置。

(1 7) 前記発光素子の光放出方向に、前記蛍光体からなる蛍光体層が備えられる、ことを特徴とする請求項 4 に記載の発光装置。

(1 8) 光導入面及び発光面を有する導光体をさらに備え、前記発光素子は、前記導光体の前記光導入面に対向して配置され、前記蛍光体層は、前記半導体発光素子と前記導光体の前記光導入面との間に配置されることを特徴とする (1 6) 又は (1 7) に記載の発光装置。

(1 9) 光導入面及び発光面を有する導光体をさらに備え、前記発光素子は、前記導光体の前記光導入面に対向して配置され、前記蛍光体層は、前記導光体の前

記発光面側に配置される、ことを特徴とする（１６）又は（１７）に記載の発光装置。

（２０）前記導光体と前記蛍光体層の間に光透過性材料からなる層がさらに備えられる、ことを特徴とする（１９）に記載の発光装置。

（２１）前記発光素子は３族窒化物系化合物半導体発光素子である、ことを特徴とする（１）～（２０）のいずれかに記載の発光装置。

【０２４５】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、リードフレーム３０に設けられたカップ部３３に接着剤２０により発光素子１０がマウントされ、この発光素子１０のｐ電極及びｎ電極にリードフレーム３０、３１に接続されたワイヤ４０、４１がボンディングされ、また、カップ部３３に、蛍光体３６を一様に分散させたエポキシ樹脂３５が充填され、この発光素子１０、リードフレーム３０、３１の一部、及びワイヤ４０、４１が、エポキシ樹脂からなる封止レジン５０により封止されて成るＬＥＤ１において、発光素子１０の発光波長を３６０ｎｍ～５５０ｎｍの範囲とし、蛍光体３６に、希土類元素を賦活させた酸窒化物蛍光体、またはセリウムイオンを賦活したランタン窒化ケイ素蛍光体を使用し、発光素子１０の光の一部を蛍光体３６により波長変換して放出するようにした。これによって、通常の白色ＬＥＤよりも赤色を鮮やかに発色する（赤色の演色性を高くする）ことができる。また、同一系蛍光体で、緑から赤まで表現可能であるため、混色に有利である。

【図面の簡単な説明】

【図１】

本発明の第１の実施の形態に係る発光装置である砲弾型ＬＥＤの構成を示す図である。

【図２】

同じくＬＥＤ１に使用される発光素子１０の概略断面図である。

【図３】

同じく反射層を発光層の直下に備える構成の発光素子１０の概略断面図であ

る。

【図 4】

同じく反射層を基板の半導体層が形成されない面に備える発光素子 101 の概略断面図である。

【図 5】

混合アルファサイアロン蛍光体の化学組成範囲（斜線で示した 2 枚の三角形には含まれた組成範囲）と粉末全体の化学組成範囲を示す組成図である。

【図 6】

第 1 の実施の形態において使用される整流回路を示す図である。

【図 7】

基板面側を覆う蛍光体層 37 が形成された発光素子 10 を示す図である。

【図 8】

第 1 の実施の形態の LED 1 においてプレナータイプ・ツェナー発光素子 60 を使用した例を示す部分拡大図である。

【図 9】

同じくプレナータイプ・ツェナー発光素子 60 において基板側を覆う蛍光体層 80 を形成した例を示す図である。

【図 10】

本発明の他の実施の形態であるチップ型 LED 2 を示す図である。

【図 11】

同じくチップ型 LED 3 を示す図である。

【図 12】

同じくチップ型 LED 4 を示す図である。

【図 13】

同じくチップ型 LED 5 を示す図である。

【図 14】

本発明の他の実施の形態である反射型 LED 6 を示す図である。

【図 15】

本発明の他の実施の形態である面状光源 7 を示す図である。

【図 1 6】

面状光源 7 に用いられる L E D 1 1 5 の概略構成図である。

【図 1 7】

他の態様の面状光源 8 を示す図である。

【図 1 8】

本発明の他の実施の形態である色変換フィルタ 1 3 0 を用いた面状光源 9 を示す図である。

【図 1 9】

本発明の他の実施の形態であるキャップ型 L E D 1 4 0 を示す図である。

【図 2 0】

本発明の他の実施の形態である電球タイプの発光装置 1 5 0 を示す図である。

【図 2 1】

本発明の他の実施の形態である蛍光灯タイプの発光装置 1 6 0 を示す図である。

【図 2 2】

本発明の他の実施の形態であるブラウン管タイプの発光装置 1 7 0 を示す図である。

【図 2 3】

本発明の他の実施の形態であるプロジェクタタイプの発光装置 1 8 を示す図である。

【図 2 4】

本発明の他の実施の形態である発光灯 1 9 0 を示す図である。

【図 2 5】

本発明の他の実施の形態であるディスプレイ 2 0 0 を示す図である。

【図 2 6】

ディスプレイ 2 0 0 において、蛍光体層 2 1 5 の形成態様の異なる例を示す図である。

【図 2 7】

本発明の実施の形態である L E D 1 を用いた表示装置 2 1 0 を示す図である。

【図 2 8】

表示装置 2 1 0 に使用される回路構成を示す図である。

【図 2 9】

本発明の実施の形態である L E D 2 を用いた車両用信号機 3 0 0 を示す図である。

【図 3 0】

Eu^{2+} イオンの賦活量を変化させた Ca-アルファサイアロン蛍光体の赤色発光に関する励起スペクトルを示した図である。

【図 3 1】

Eu^{2+} イオンの賦活量を変化させた Ca-アルファサイアロン蛍光体の発光スペクトルを示した図である。

【図 3 2】

Pr^{3+} イオンを賦活させた Ca - アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示した図である。

【図 3 3】

Pr^{3+} イオンを賦活させた Ca-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示した図である。

【図 3 4】

Eu^{2+} イオンを賦活イオンとともに賦活させた Ca-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示した図である。

【図 3 5】

Eu^{2+} イオンを賦活させた Y-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示した図である

【図 3 6】

Yb^{2+} アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示した図である。

【図 3 7】

Er^{3+} アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示した図である。

【図 3 8】

混合アルファサイアロン蛍光体の実施例 2 - 1 (実線 1) および実施例 2 - 2 (波線 2) の励起スペクトルを示す図である。

【図 3 9】

混合アルファサイアロン蛍光体の実施例 2 - 1 (実線 1) および実施例 2 - 2 (波線 2) の発光スペクトルを示す図である。

【図 4 0】

高周波炉の温度プロファイルを示す図である。

【図 4 1】

Eu²⁺イオンを賦活させたCa-アルファサイアロンの試料 A ~ N の組成 (モル比) を示す図である。

【図 4 2】

Eu²⁺イオンを賦活させたCa-アルファサイアロンの試料 A ~ N の原子%を示す図である。

【図 4 3】

試料 A, B, C の励起スペクトルを示す図である。

【図 4 4】

試料 A, B, C の発光スペクトルを示す図である。

【図 4 5】

試料 E, D の励起スペクトルを示す図である。

【図 4 6】

試料 E, D の発光スペクトルを示す図である。

【図 4 7】

試料 F, G, H の励起スペクトルを示す図である。

【図 4 8】

試料 F, G, H の発光スペクトルを示す図である。

【図 4 9】

試料 I, J の励起スペクトルを示す図である。

【図 5 0】

試料 I, J の発光スペクトルを示す図である。

【図 5 1】

試料 K, L, M, N の励起スペクトルを示す図である。

【図 5 2】

試料 K, L, M, N の発光スペクトルを示す図である。

【図 5 3】

試料 A ~ J の励起スペクトルを示す図である。

【図 5 4】

試料 A ~ J の発光スペクトルを示す図である。

【図 5 5】

La_{0.7}Si₃N₅:0.3Ce の励起 (a) 及び発光 (b) のスペクトルを示す図である。

【図 5 6】

La³⁺サイトに固溶置換により賦活する、Ce³⁺イオンの都合による、Ce³⁺イオンが示す $2T_2(5d^1) \rightarrow 2F_{5/2}(4f^1)$ (440nm における) に帰属する青色発光強度を示す図である。

【図 5 7】

合成試料を室温において加速電圧 5keV の電子線により励起して得たカソードルミネセンススペクトルを示す図である。

【符号の説明】

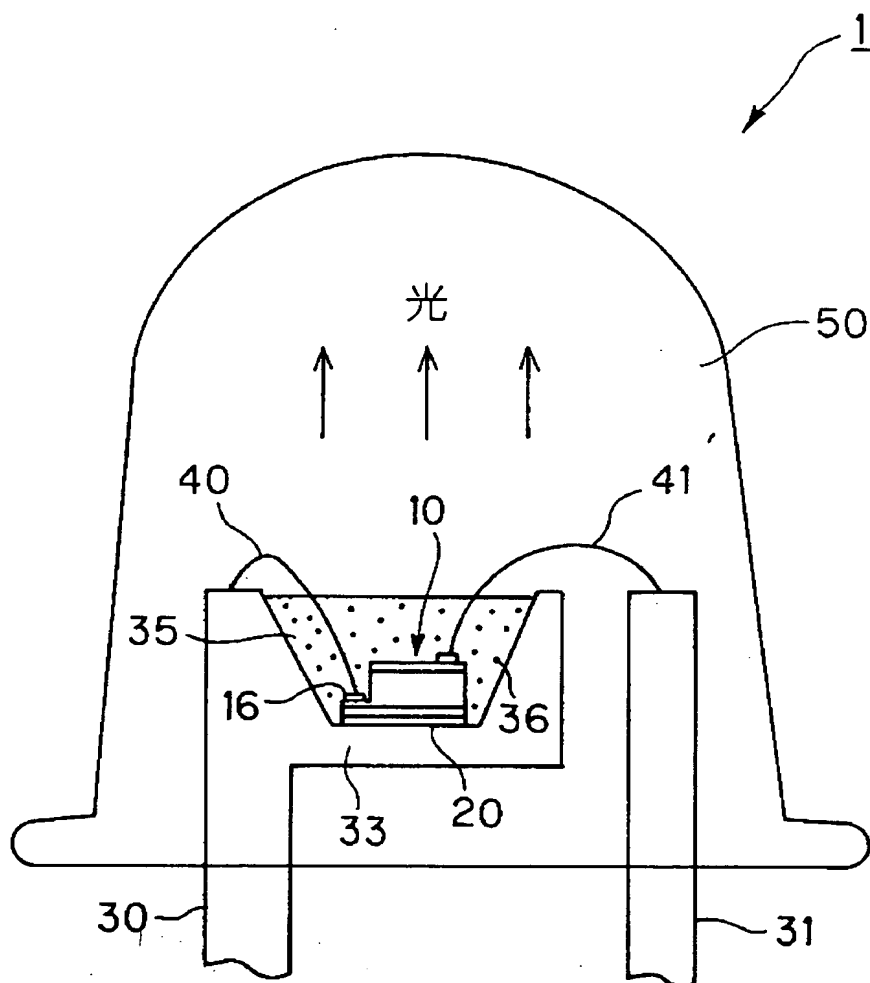
- 1, 115 砲弾型 LED
- 2, 3, 4, 5 チップ型 LED
- 6 反射型 LED
- 7, 8, 9 面状光源
- 10, 60 発光素子
- 35, 37, 38, 39 蛍光体樹脂
- 36 蛍光体
- 50 封止レジン
- 110 反射鏡
- 215 蛍光体層

1 4 0 キャップ型 L E D
1 5 0, 1 6 0, 1 7 0, 1 8 0 発光装置
1 5 1, 1 6 3 蛍光ガラス
1 7 1 蛍光板
1 8 1 反射板
1 9 0 発光灯
2 0 0 ディスプレイ
2 1 0 表示装置
3 0 0 車両用信号機

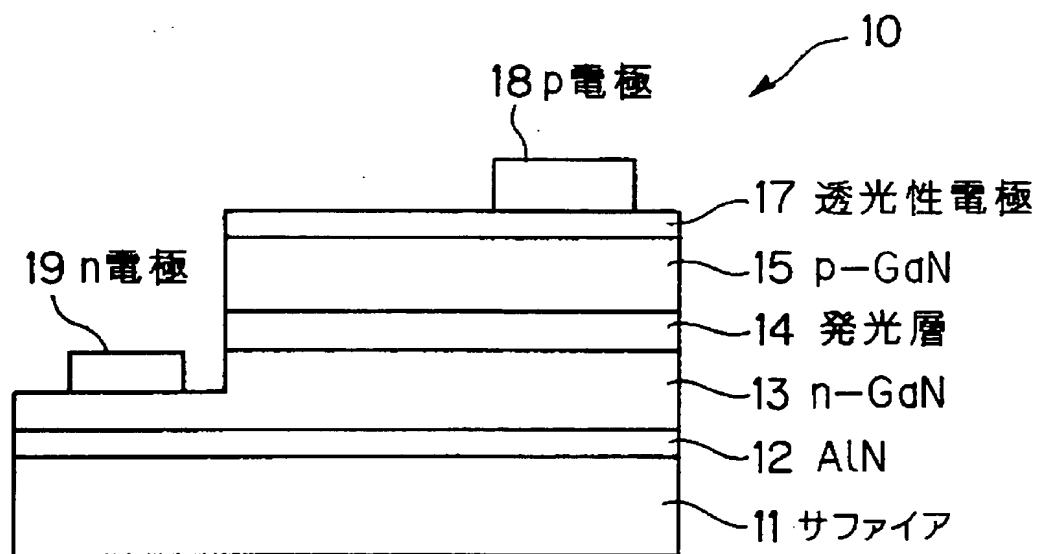
【書類名】

図面

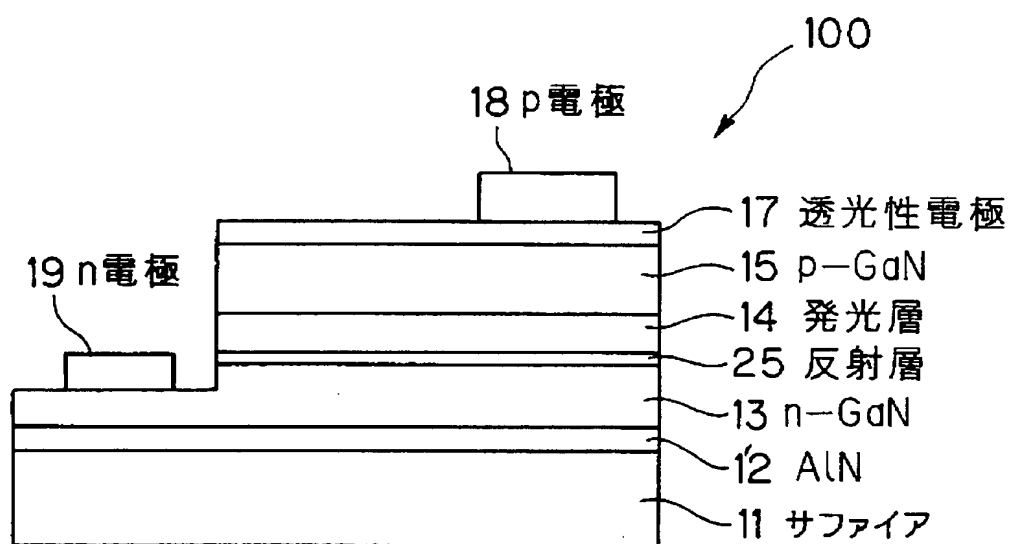
【図 1】



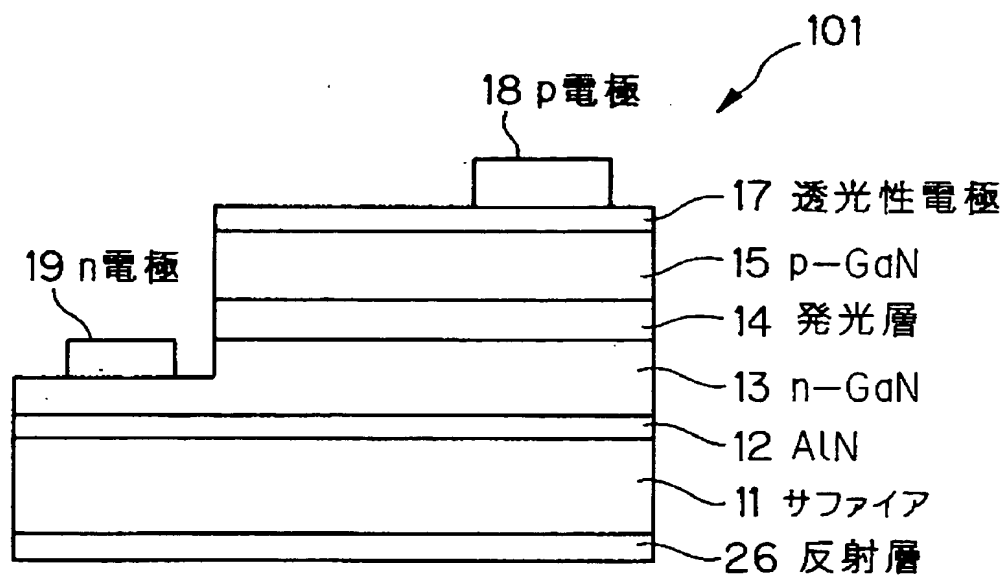
【図 2】



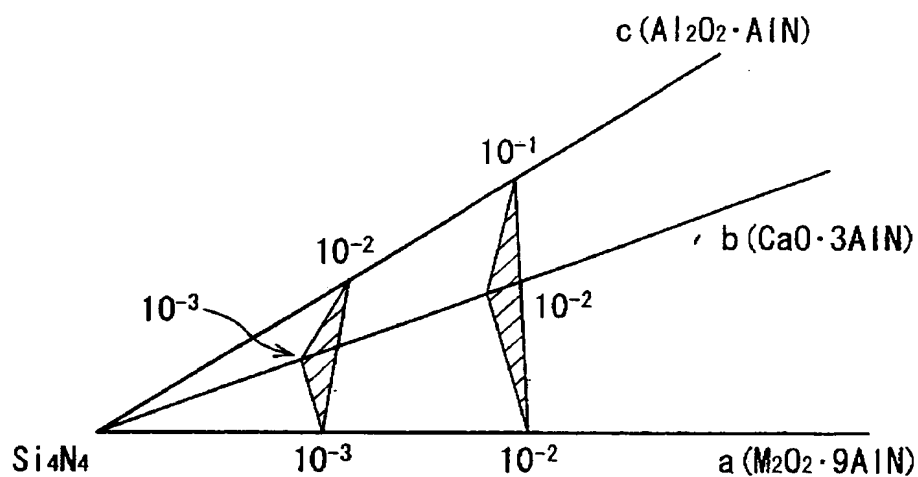
【図 3】



【図 4】

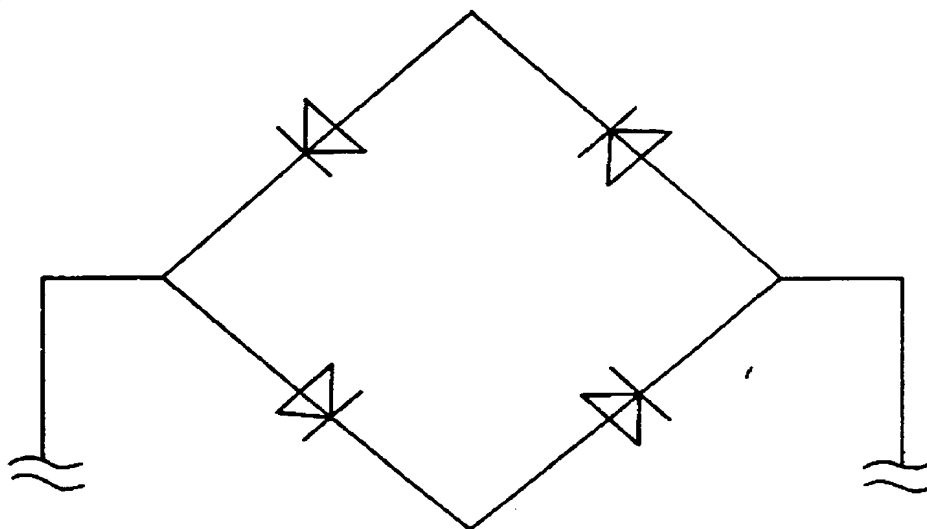


【図 5】

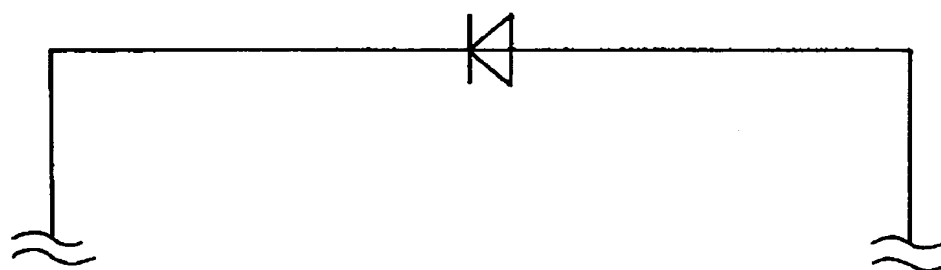


【図 6】

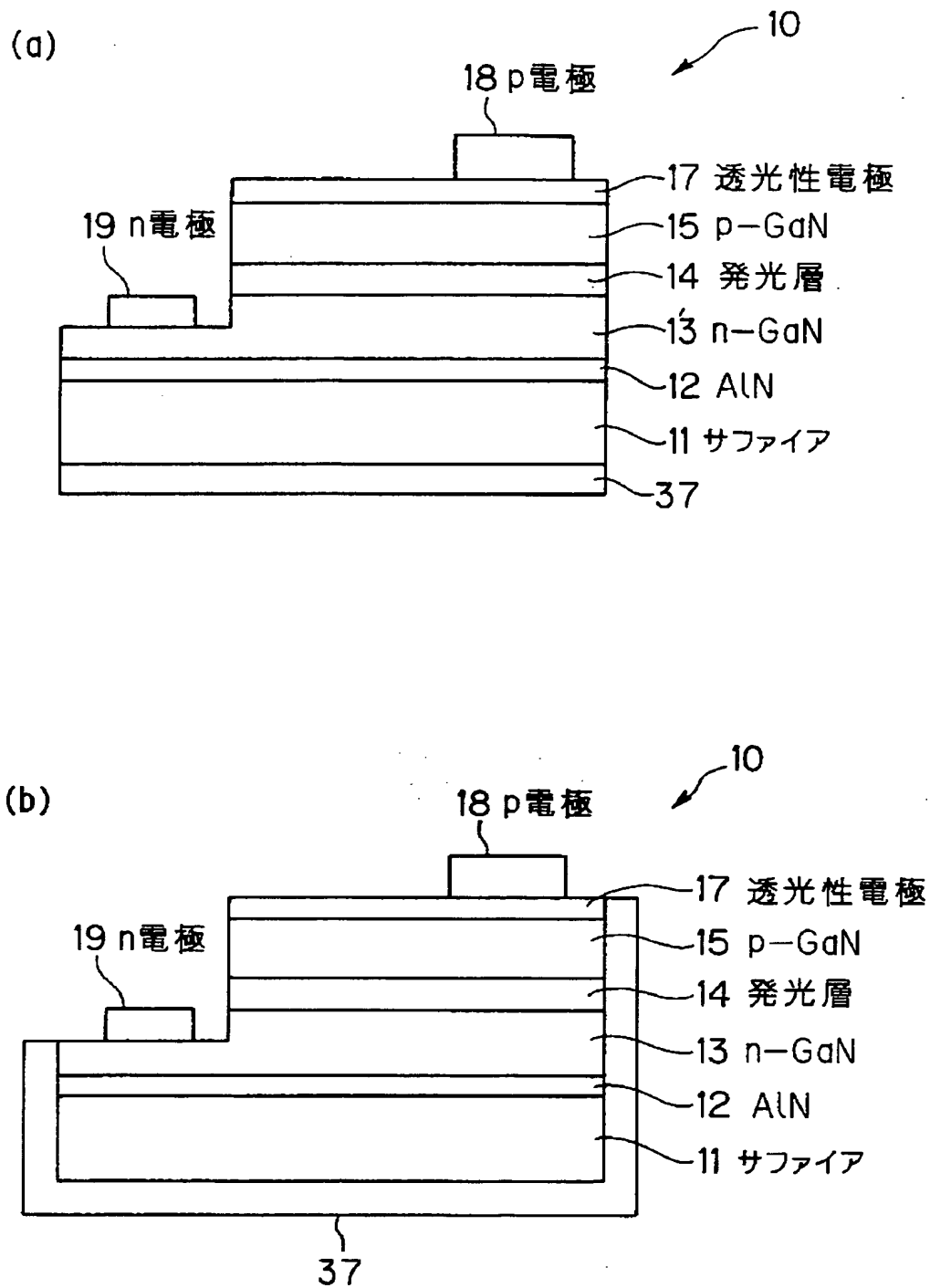
(a)



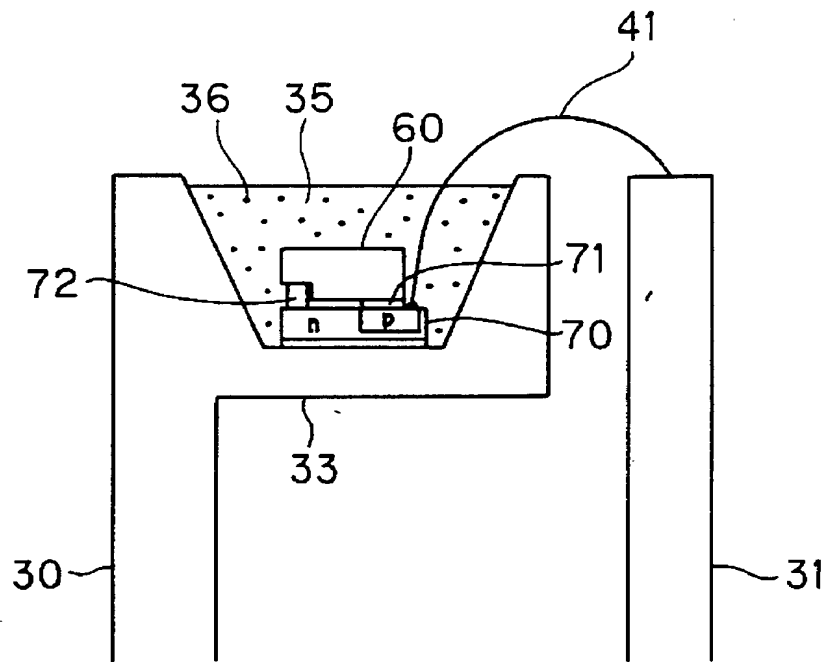
(b)



【図 7】

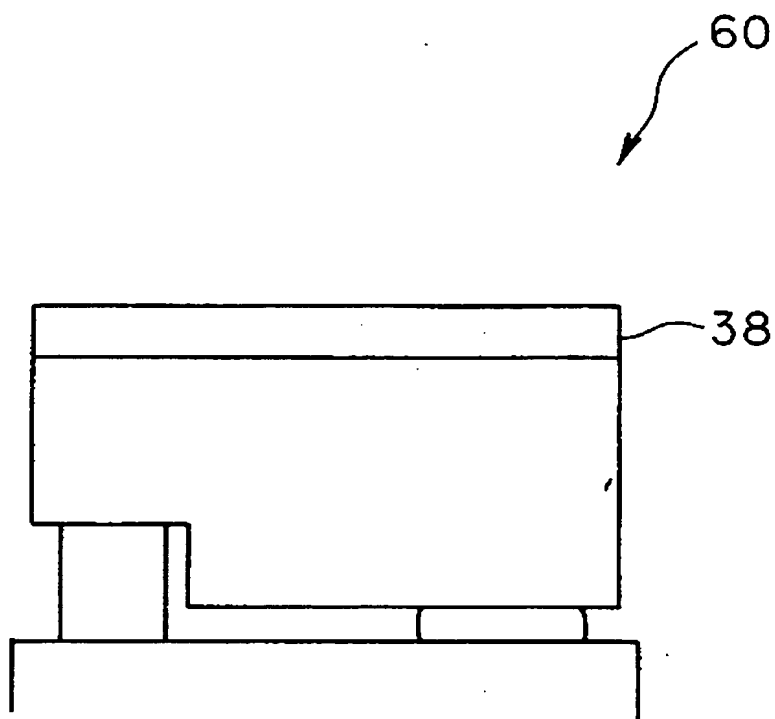


【図 8】

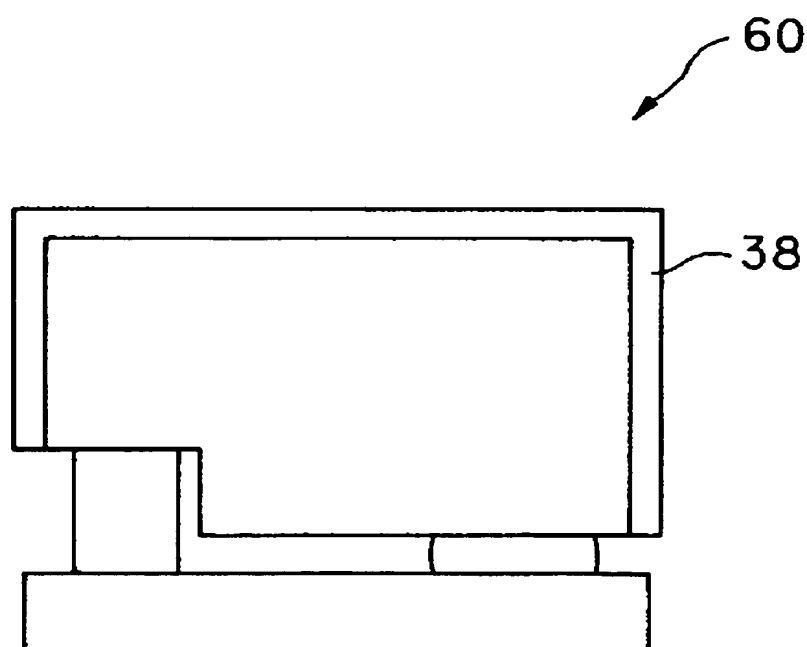


【図 9】

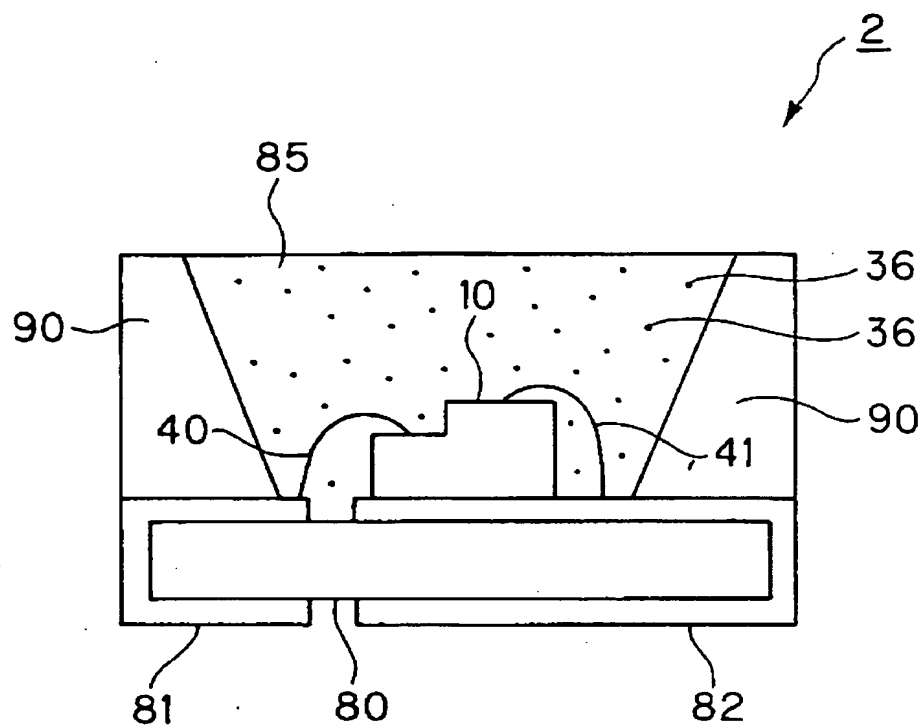
(a)



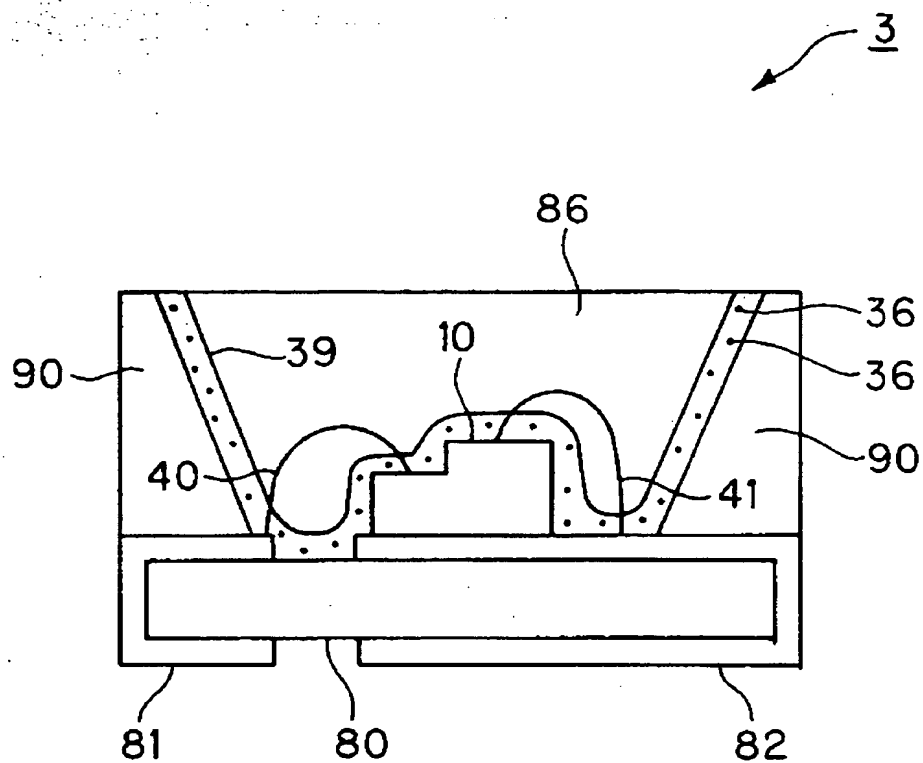
(b)



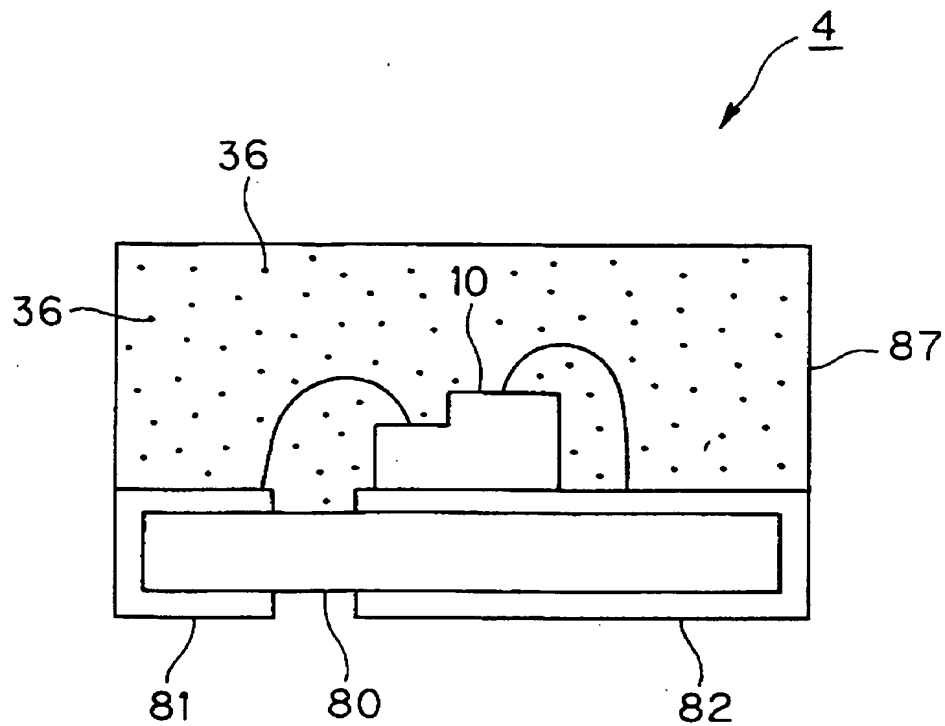
【図 10】



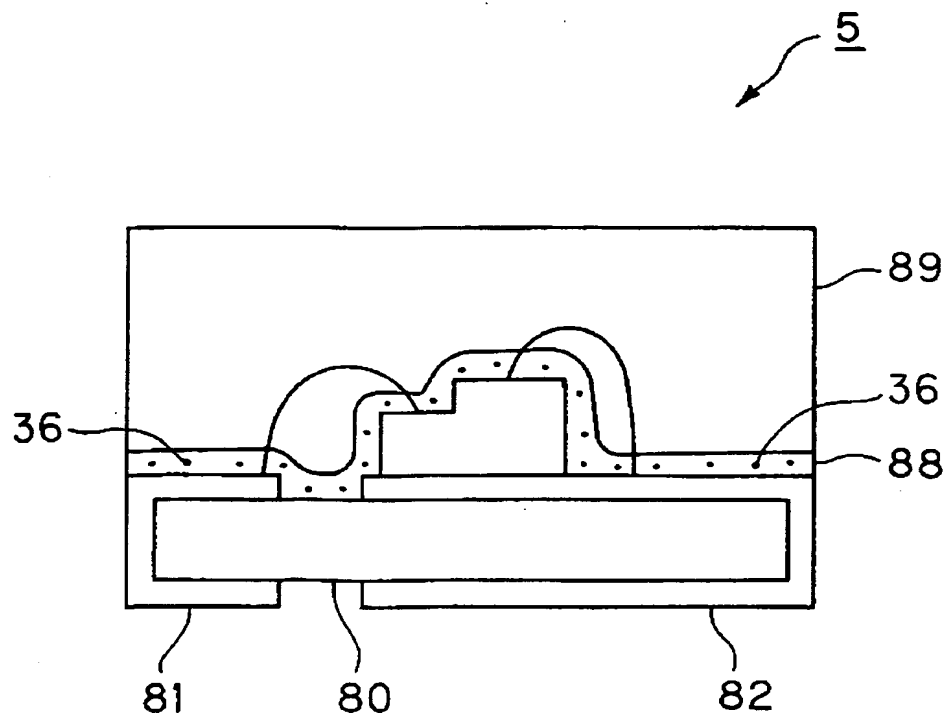
【図 1 1】



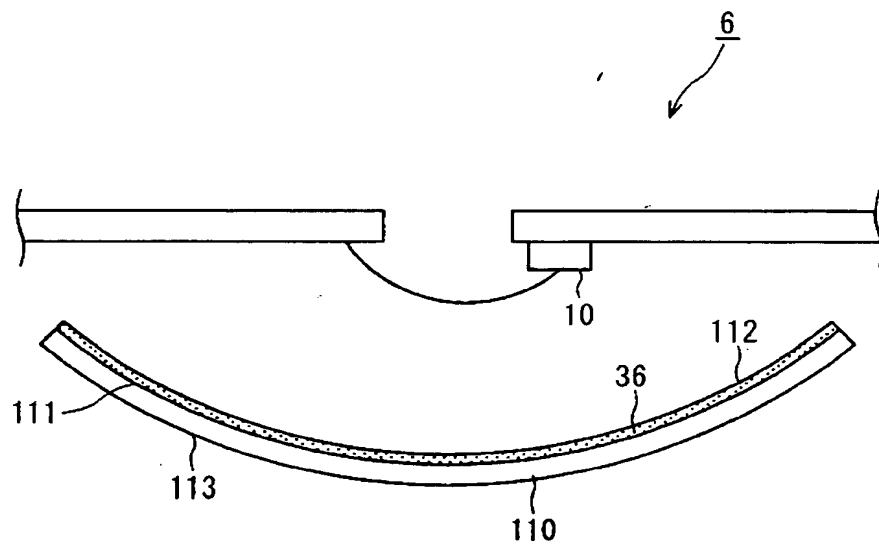
【図 1 2】



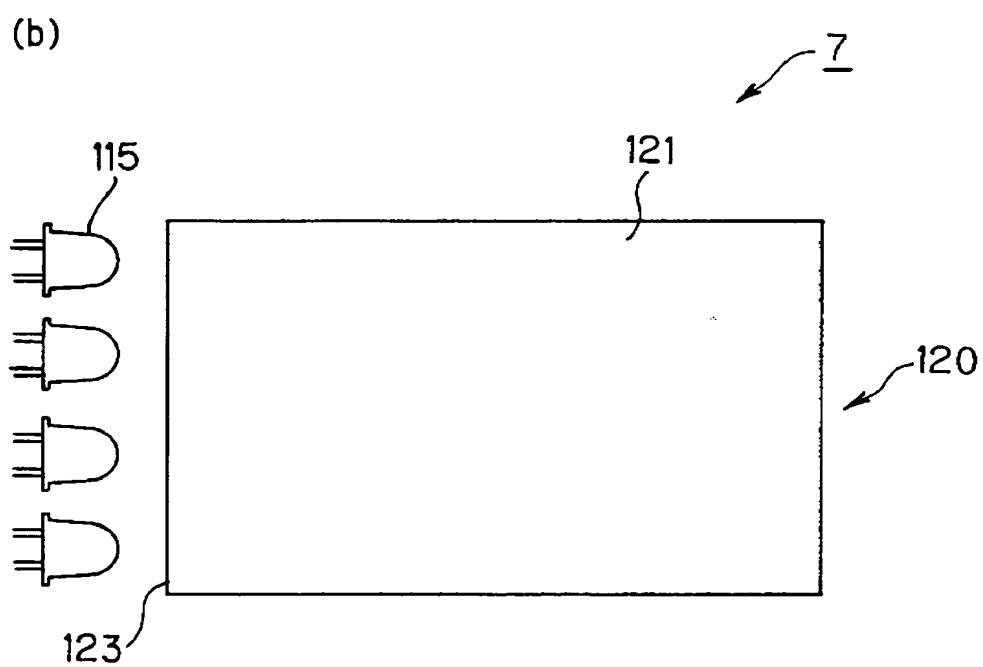
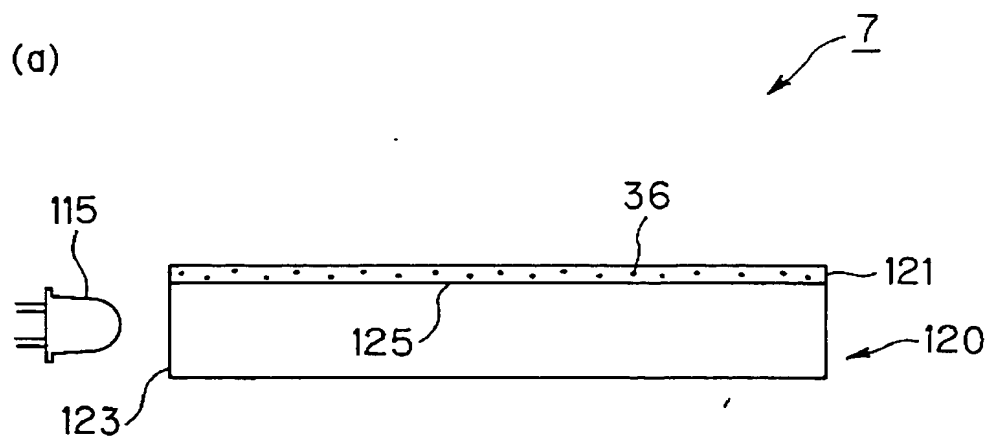
【図 13】



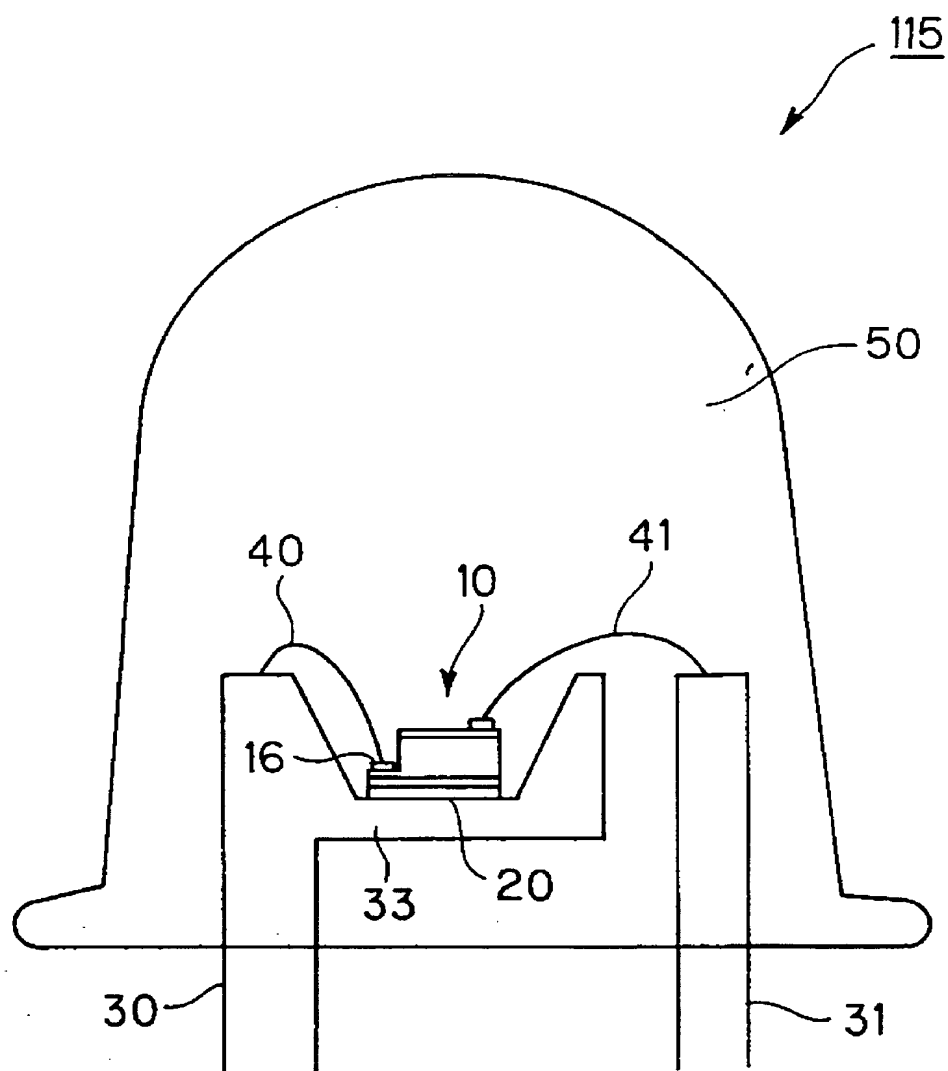
【図 14】



【図 15】

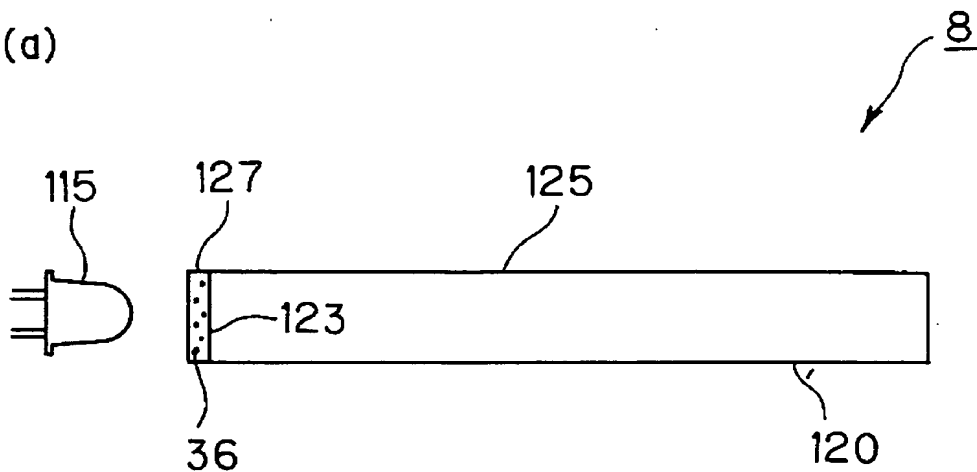


【図 16】

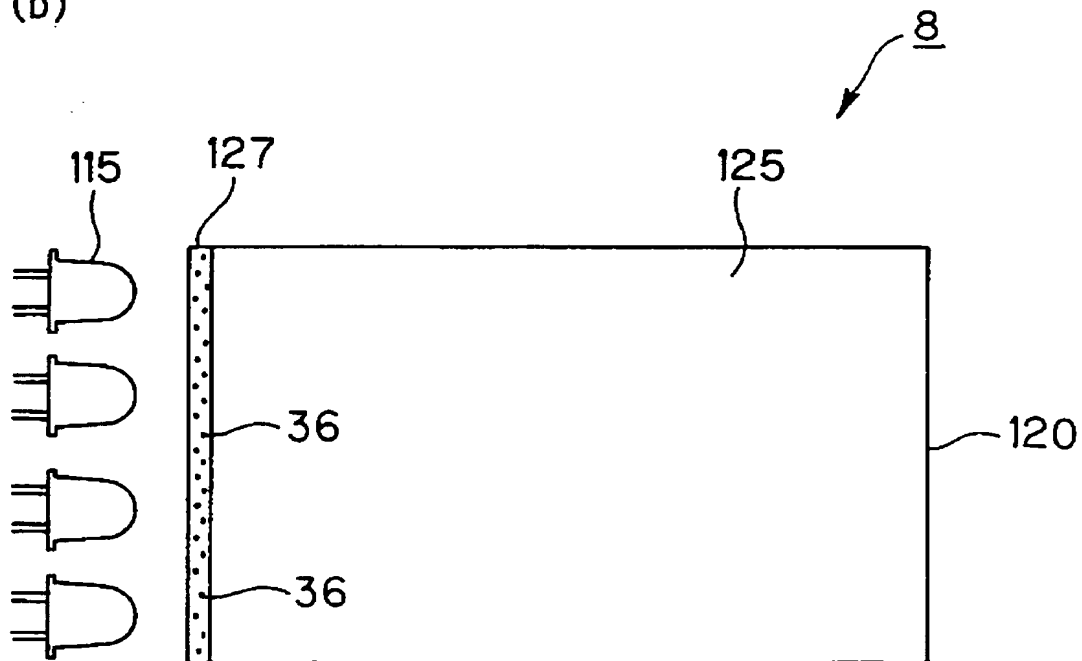


【図 17】

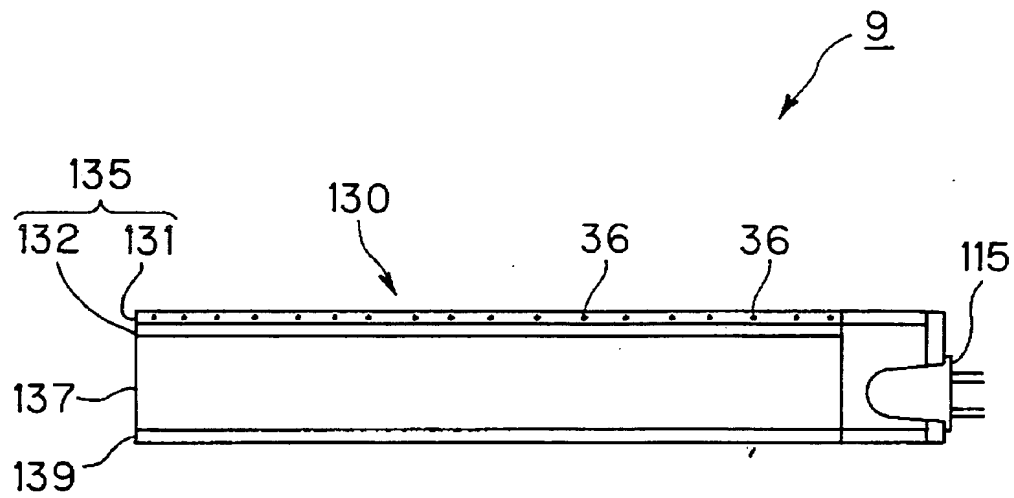
(a)



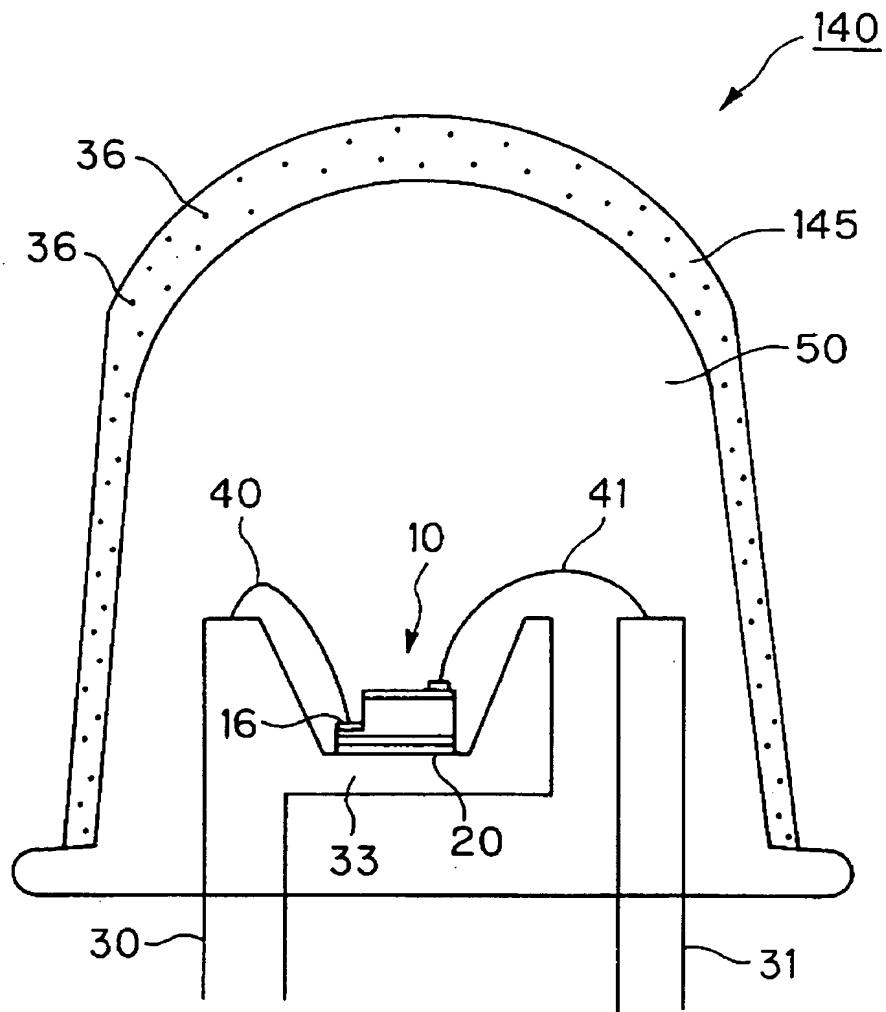
(b)



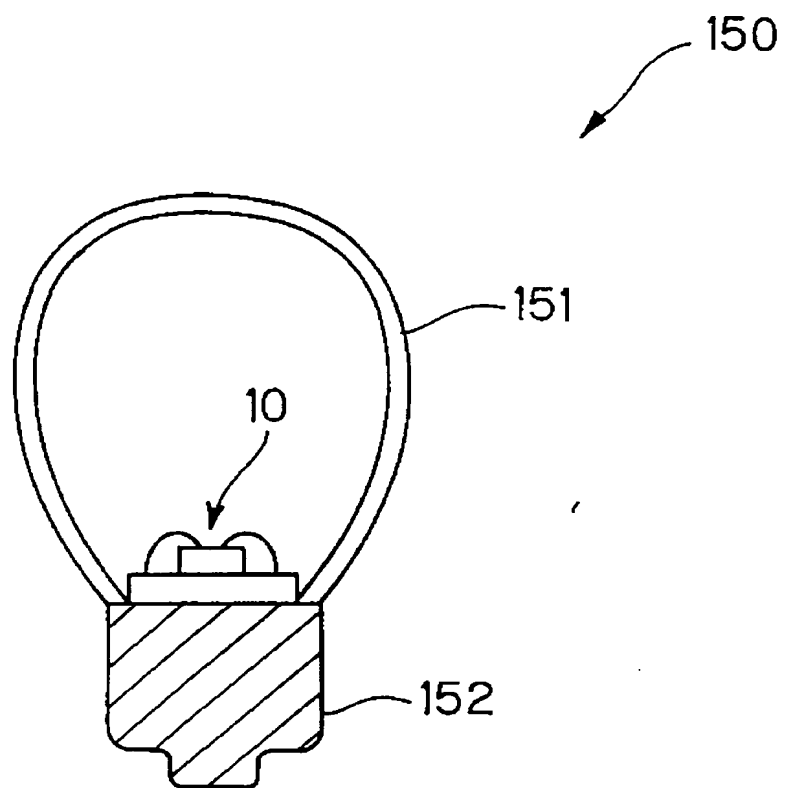
【図 18】



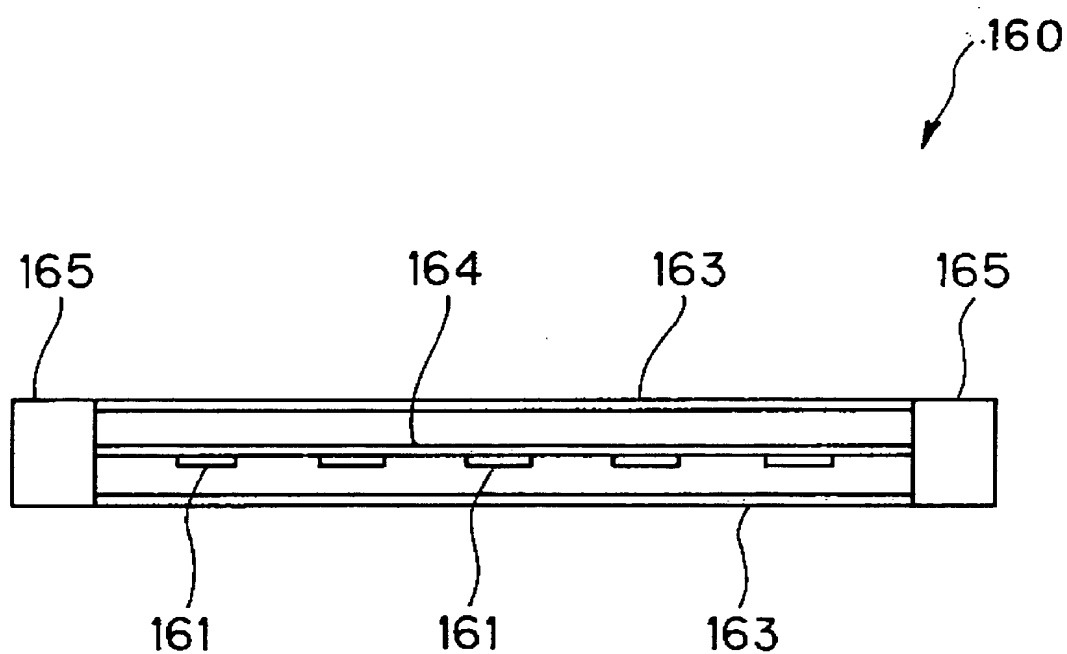
【図 19】



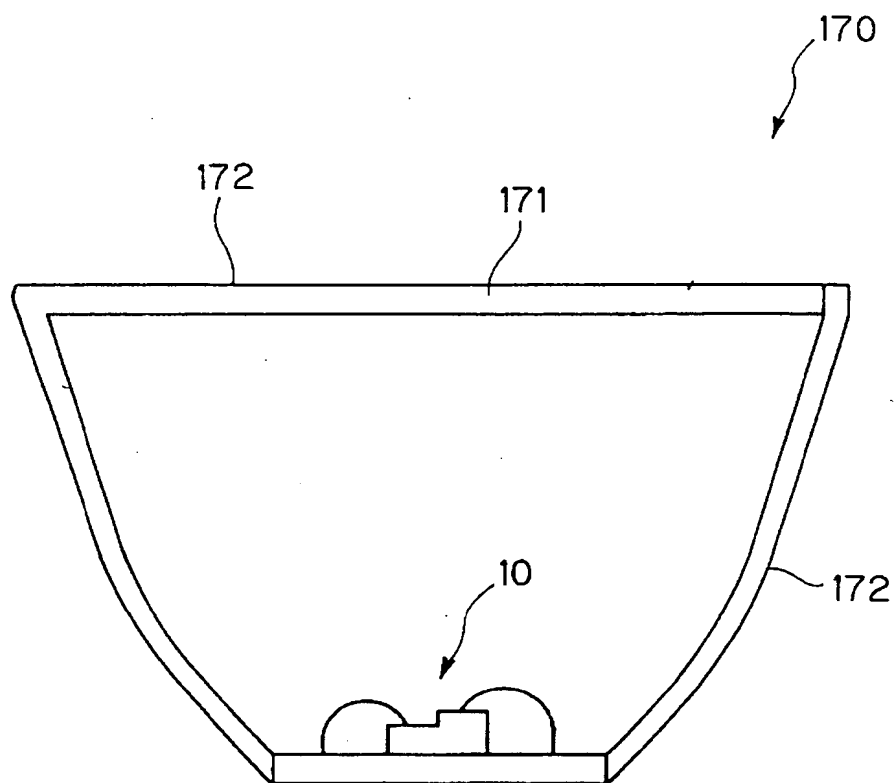
【図 20】



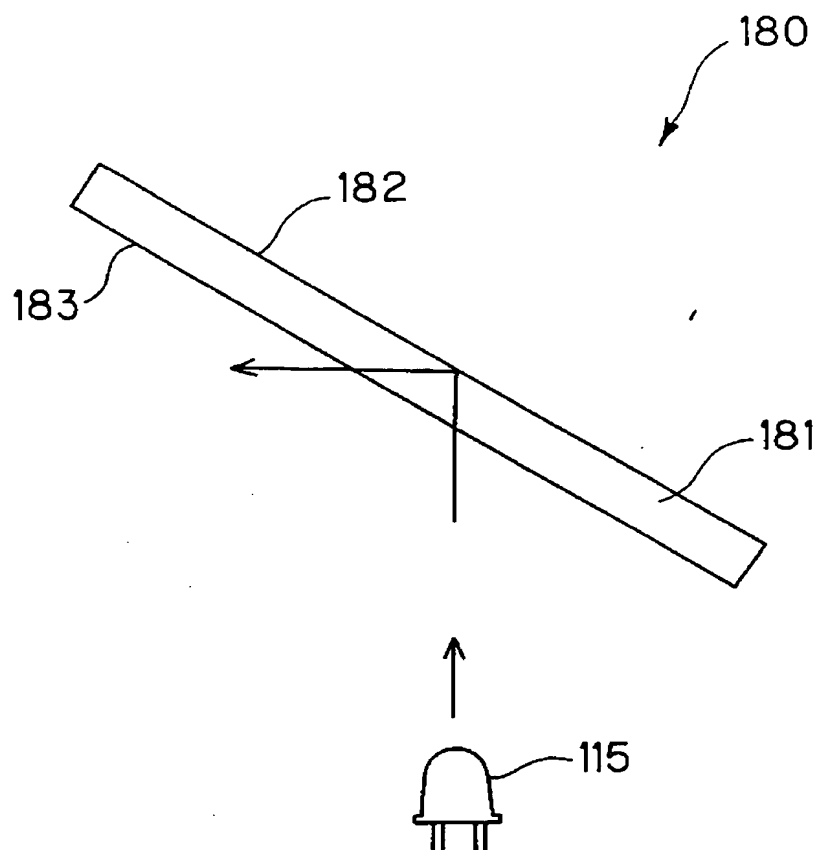
【図 21】



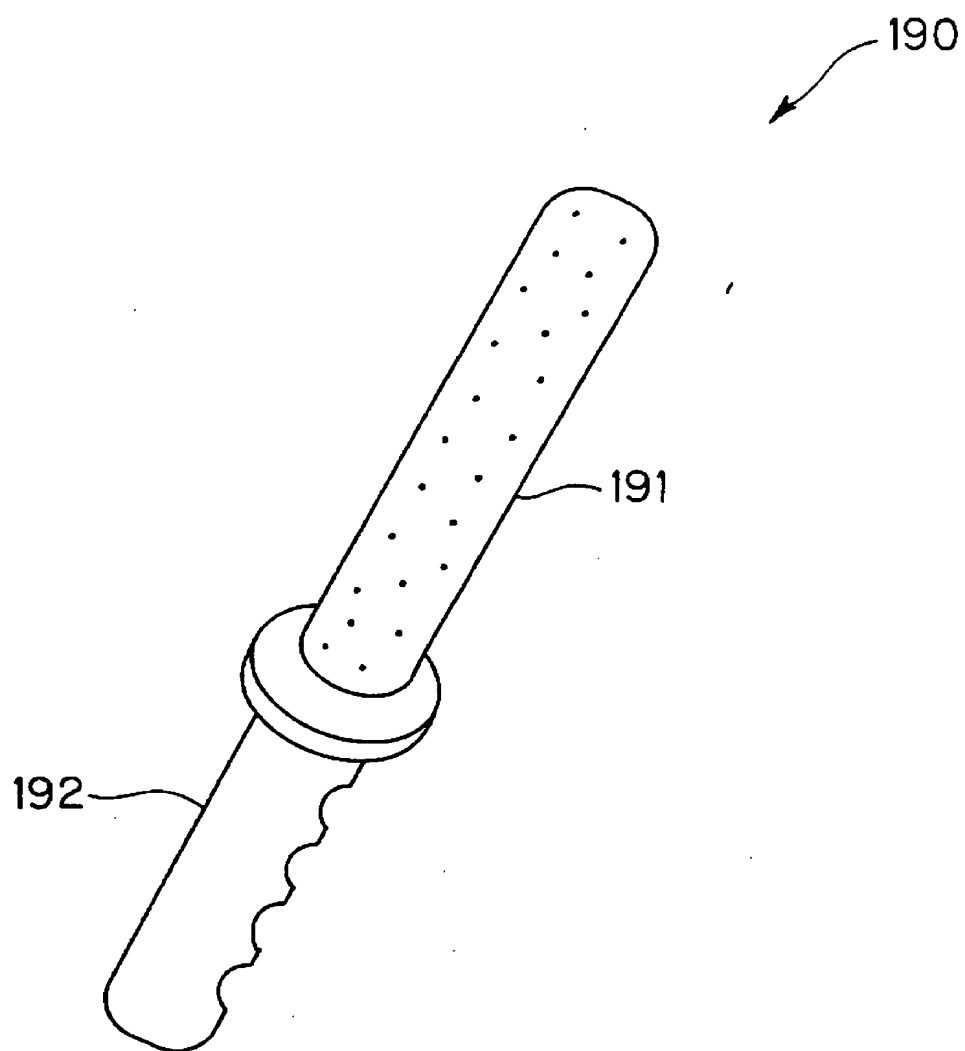
【図 22】



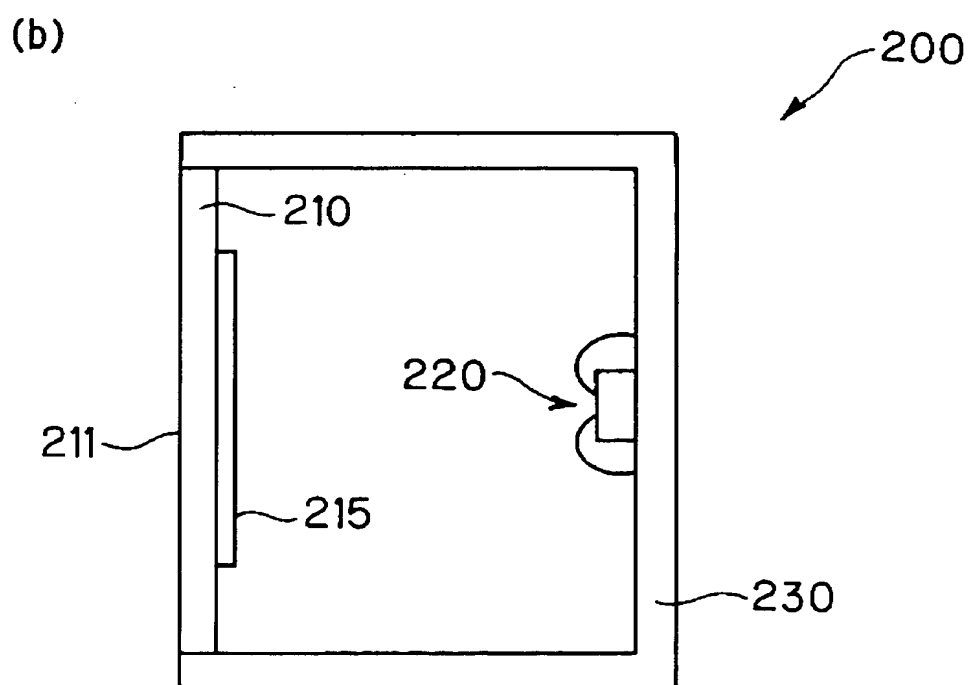
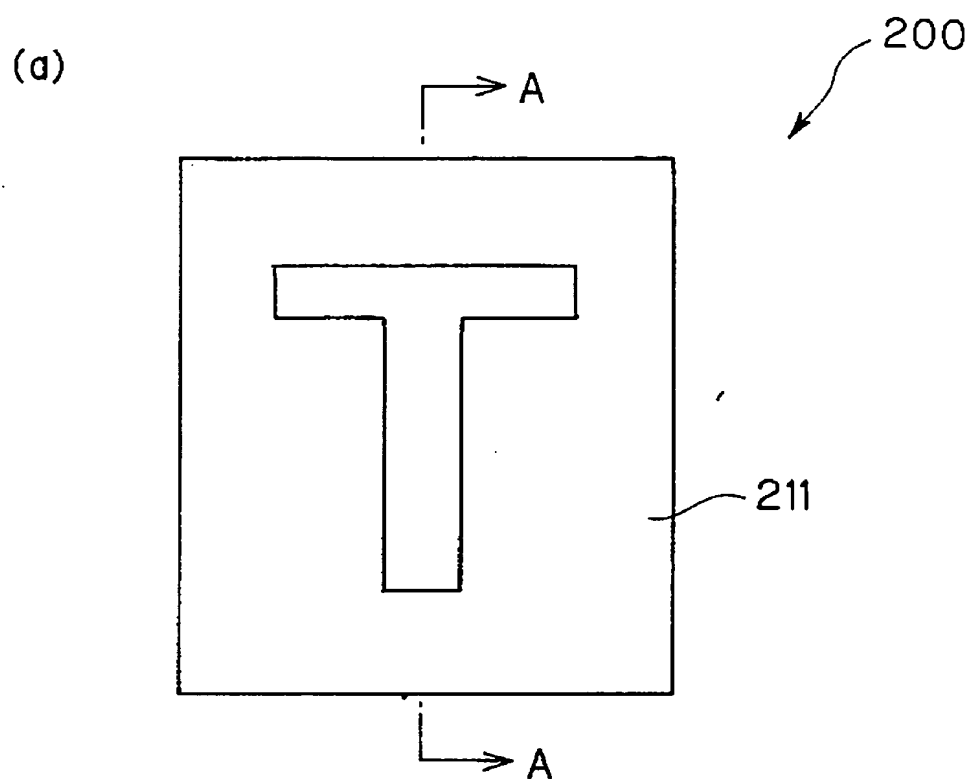
【図 23】



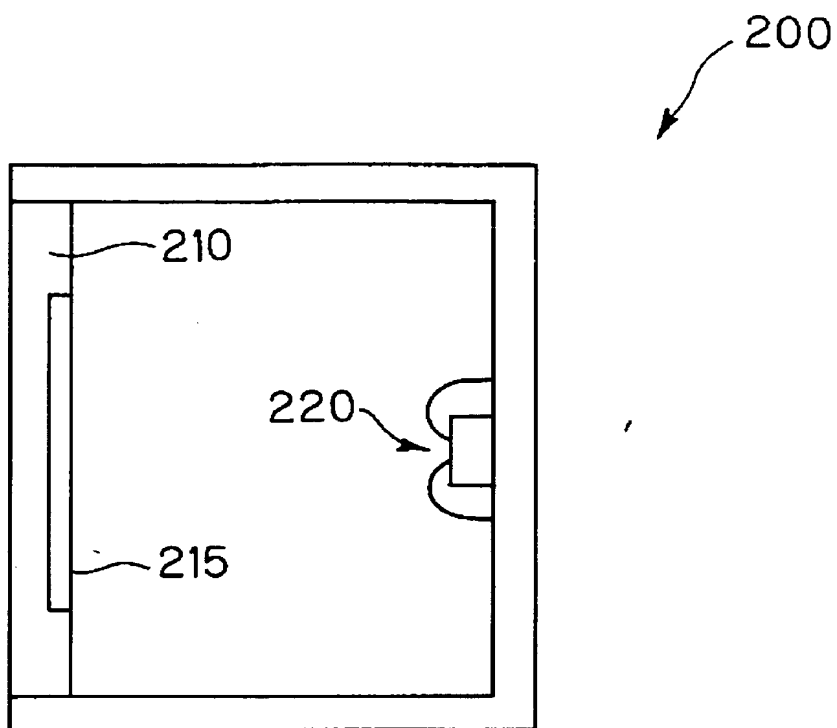
【図 24】



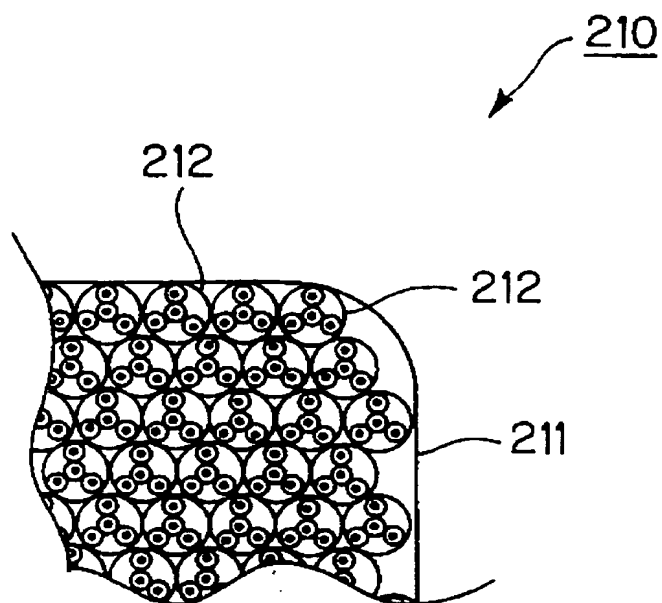
【図 25】



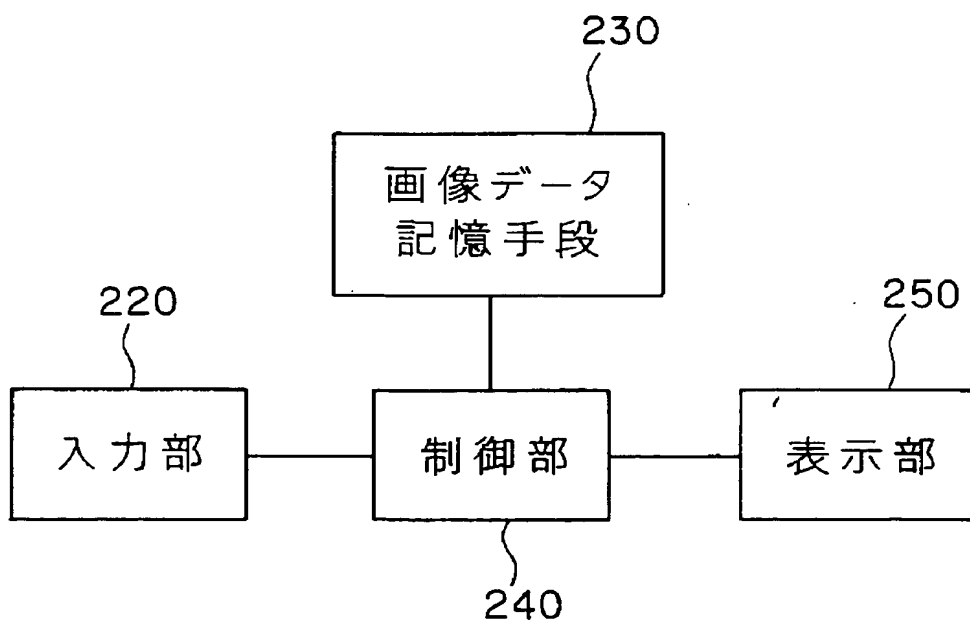
【図 26】



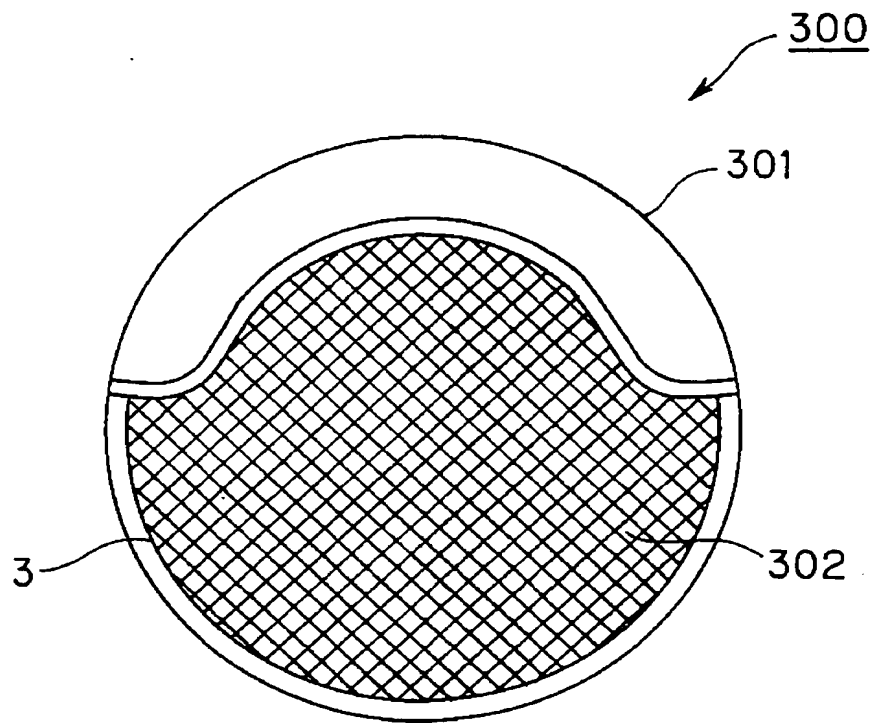
【図 27】



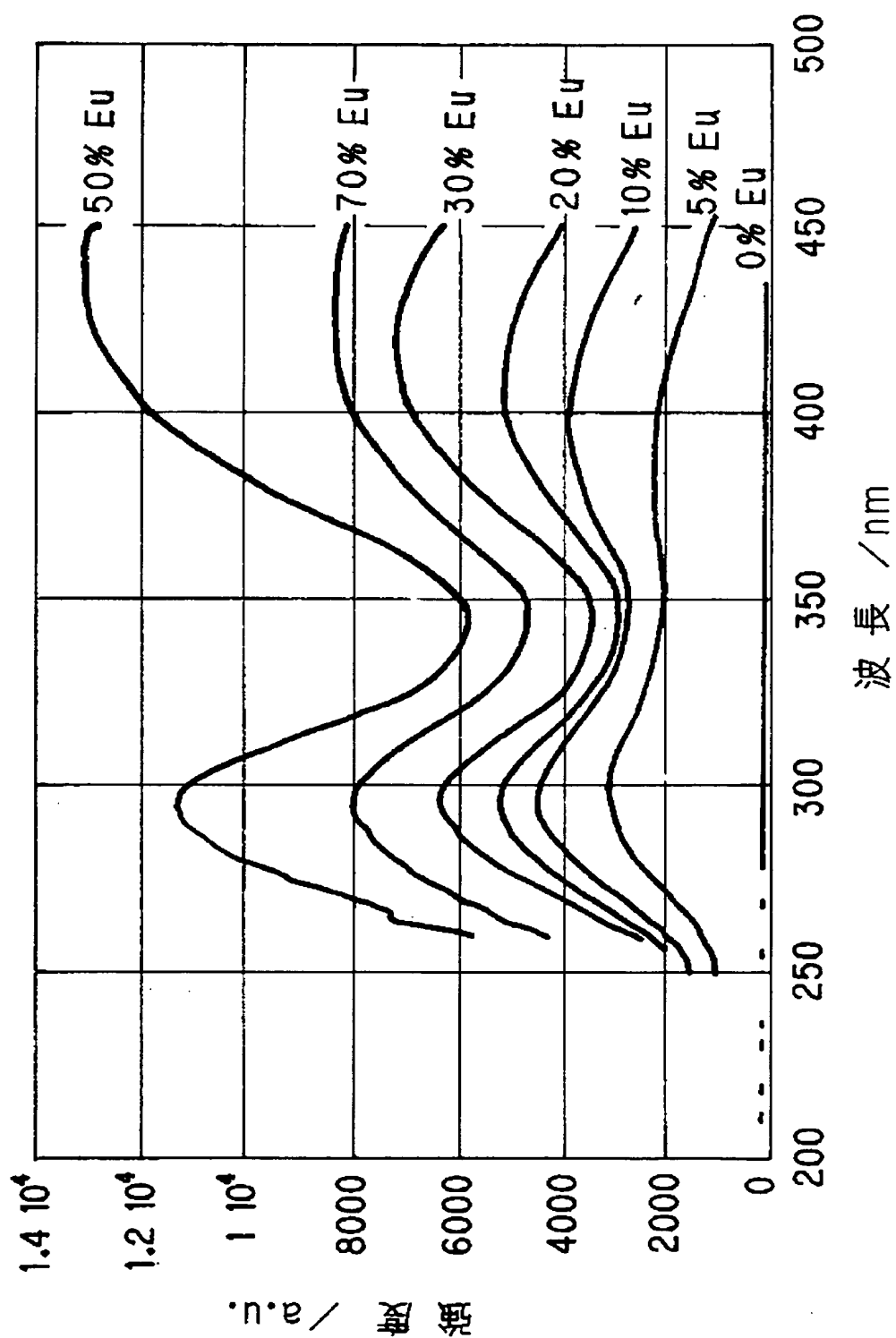
【図 28】



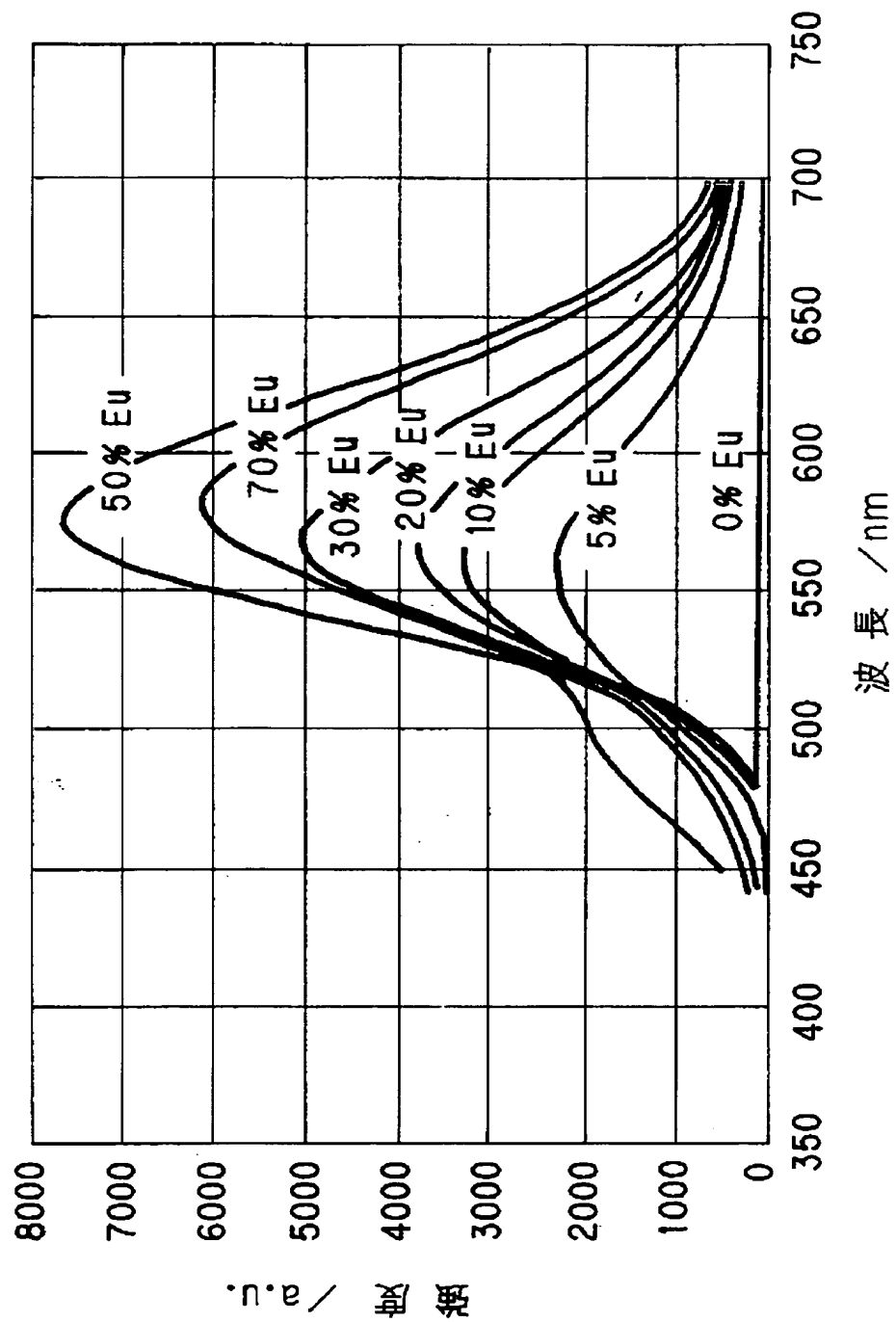
【図 29】



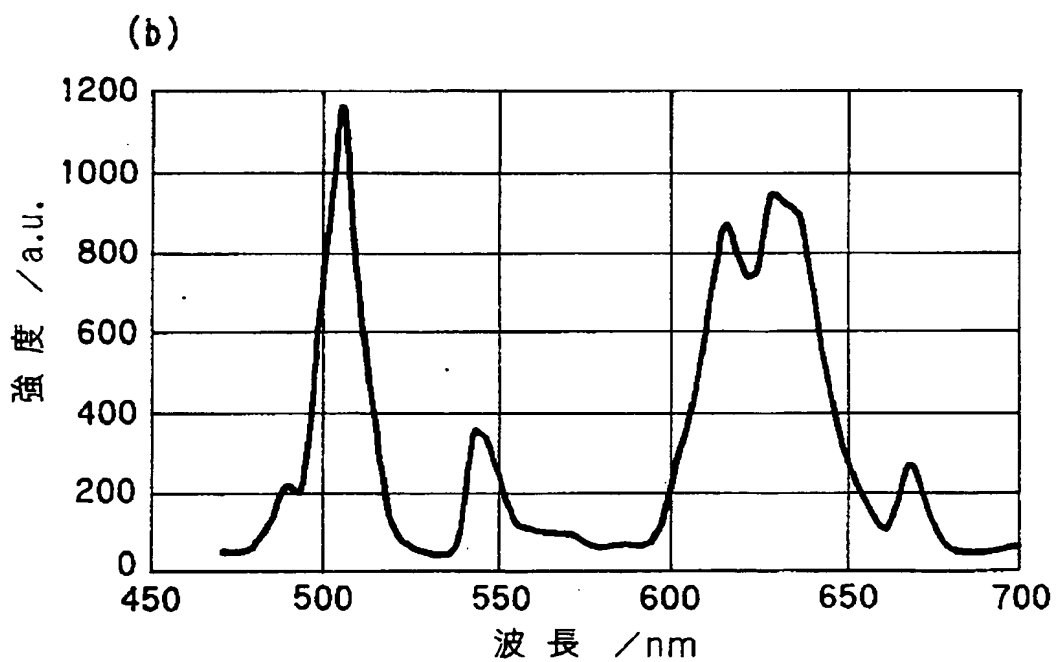
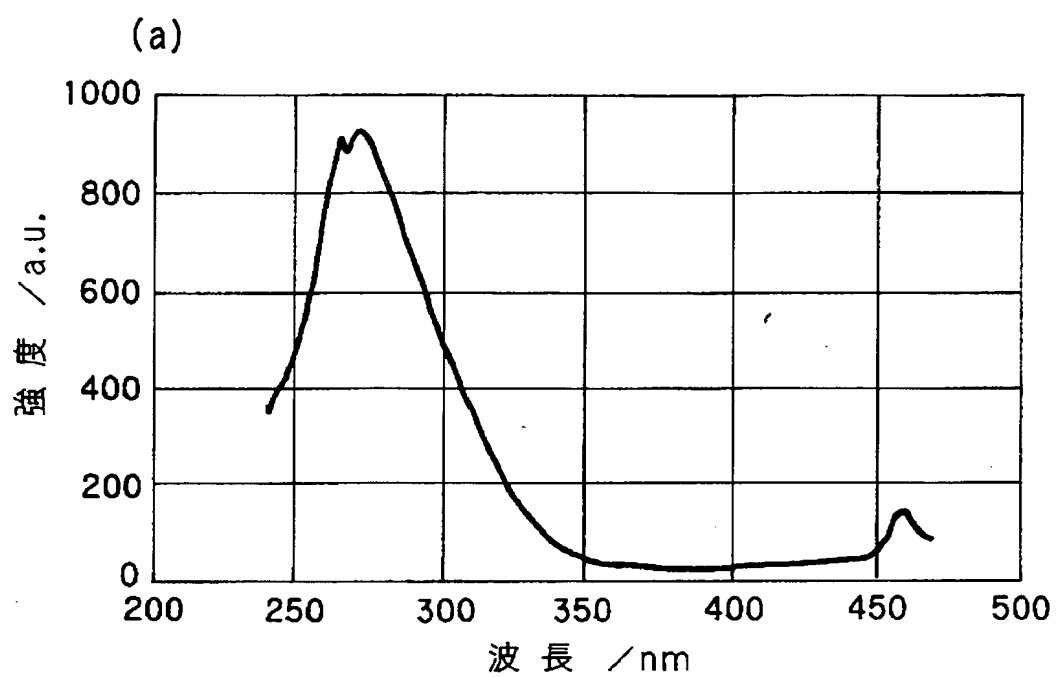
【図 30】



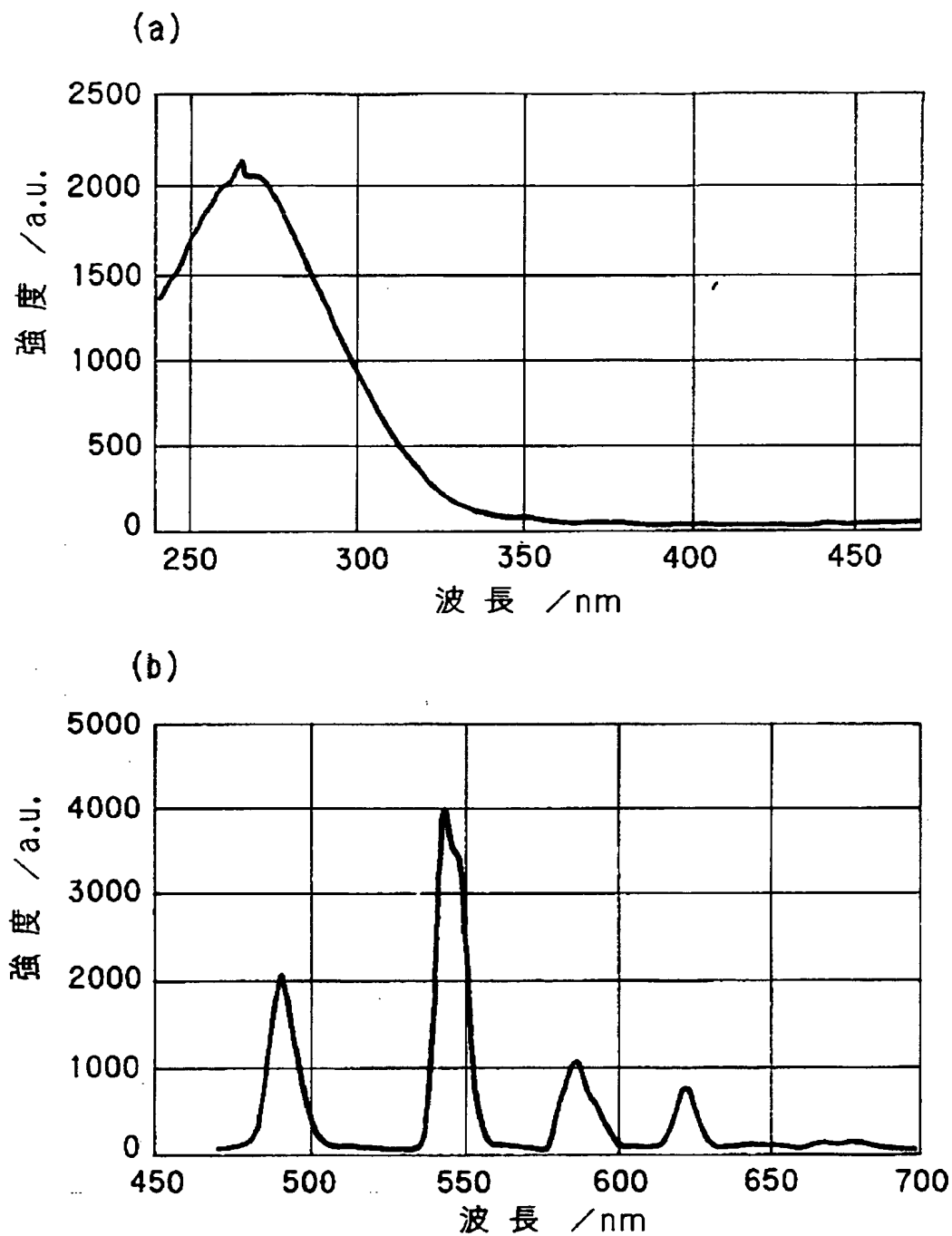
【図 31】



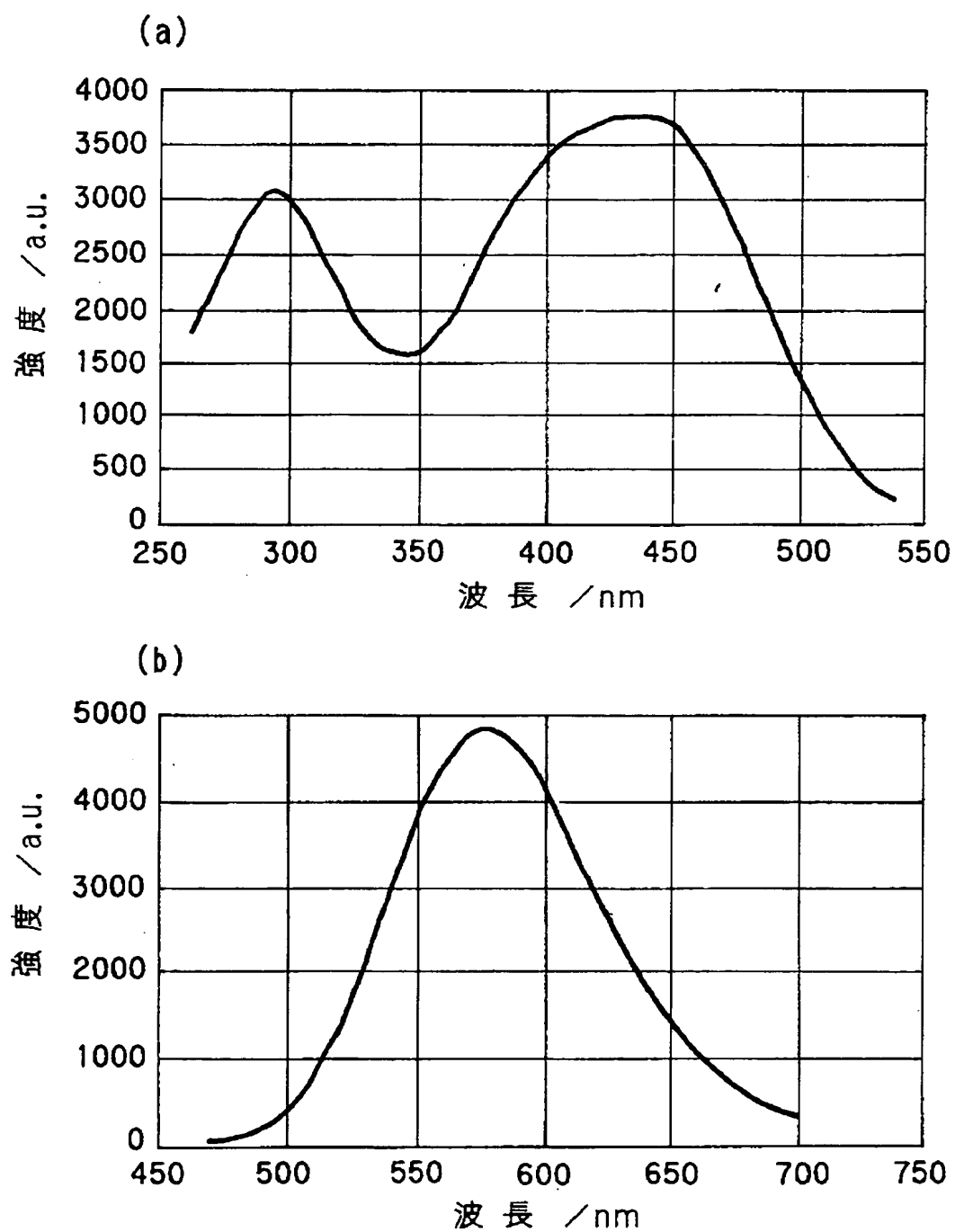
【図 3 2】



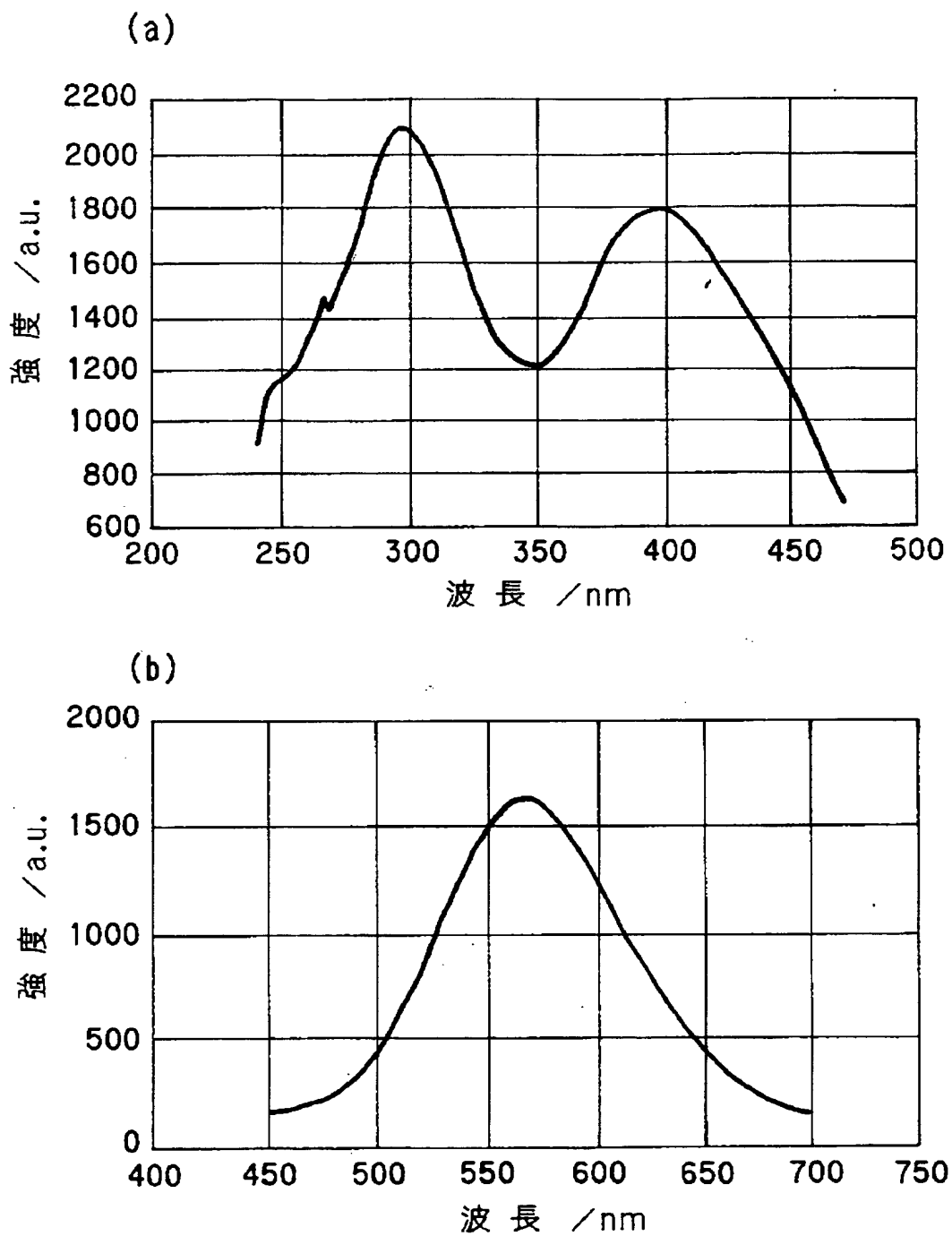
【図 33】



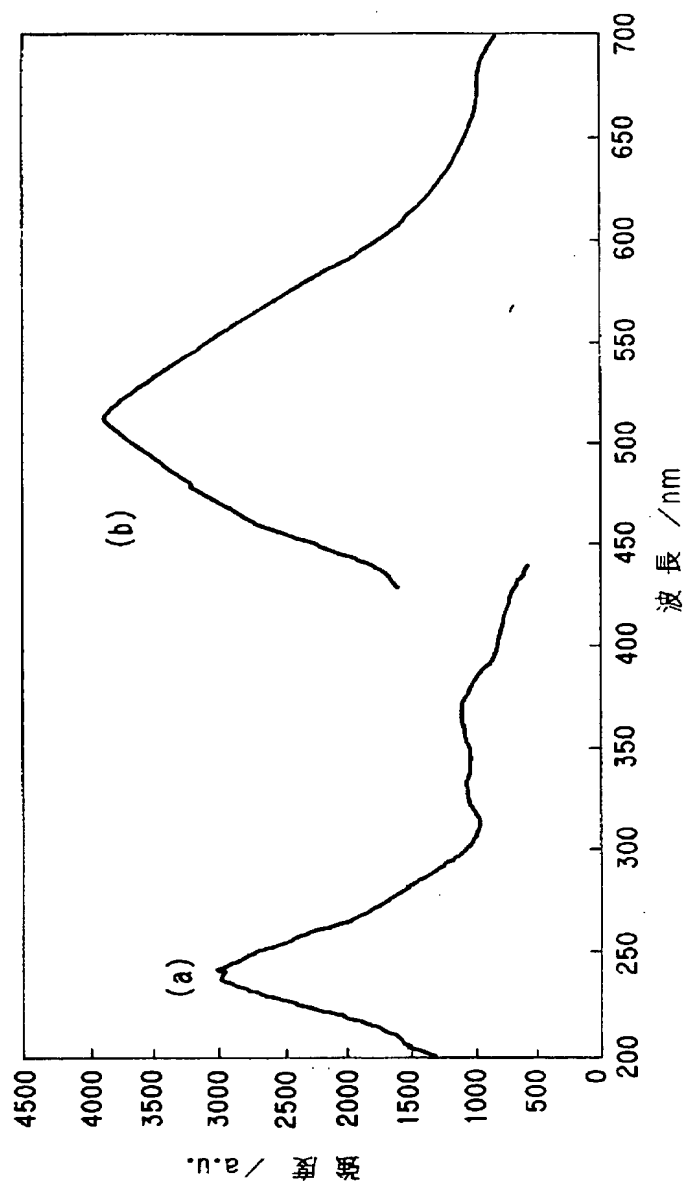
【図 3 4】



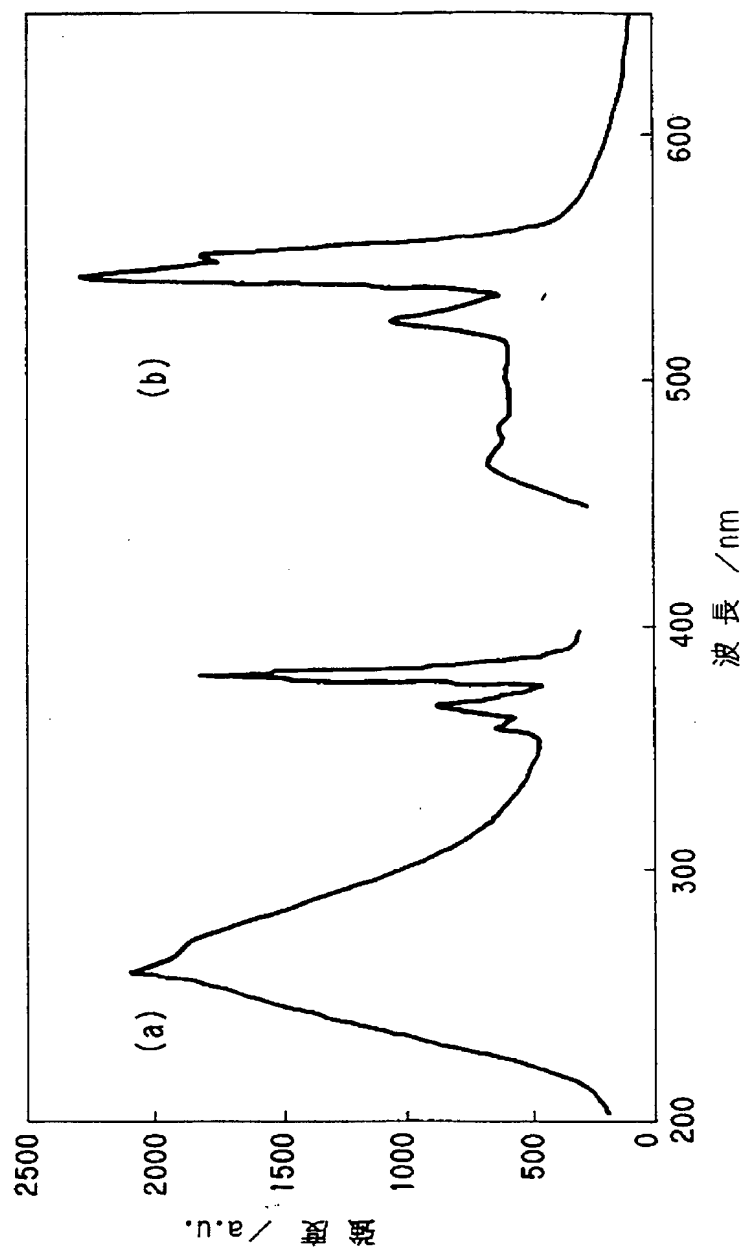
【図 35】



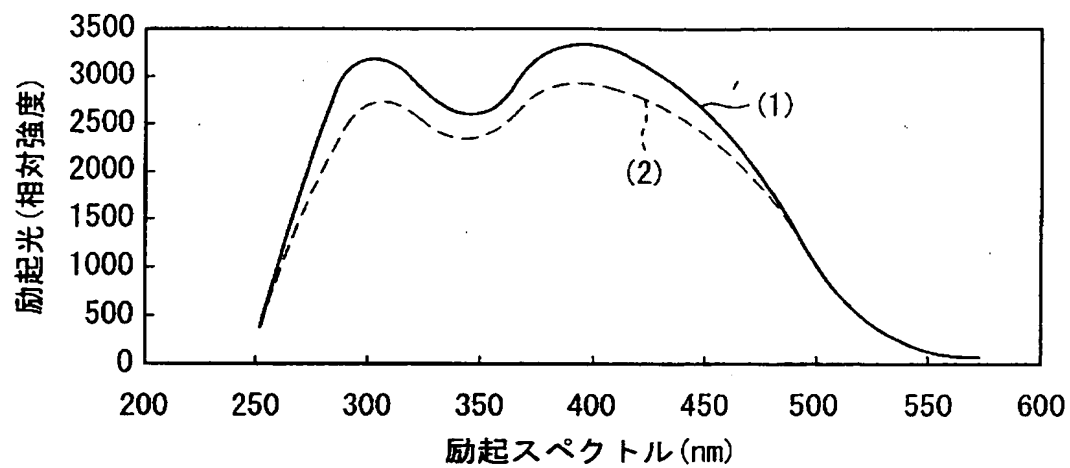
【図 36】



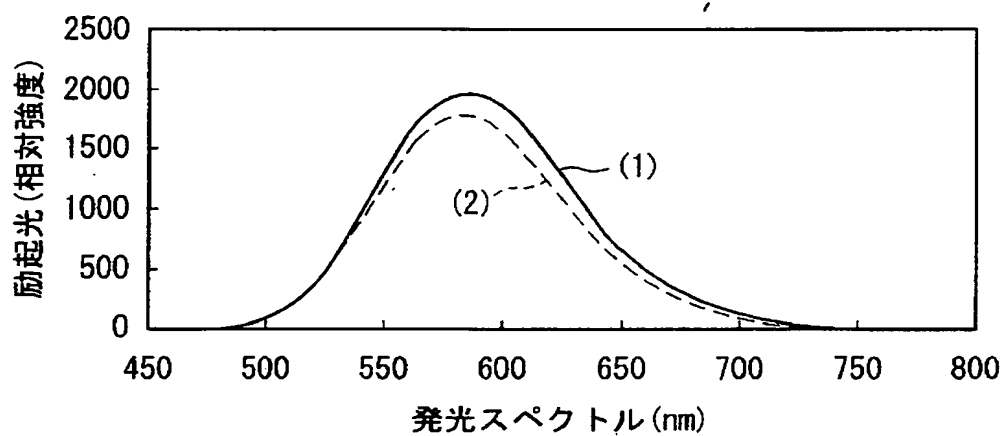
【図 37】



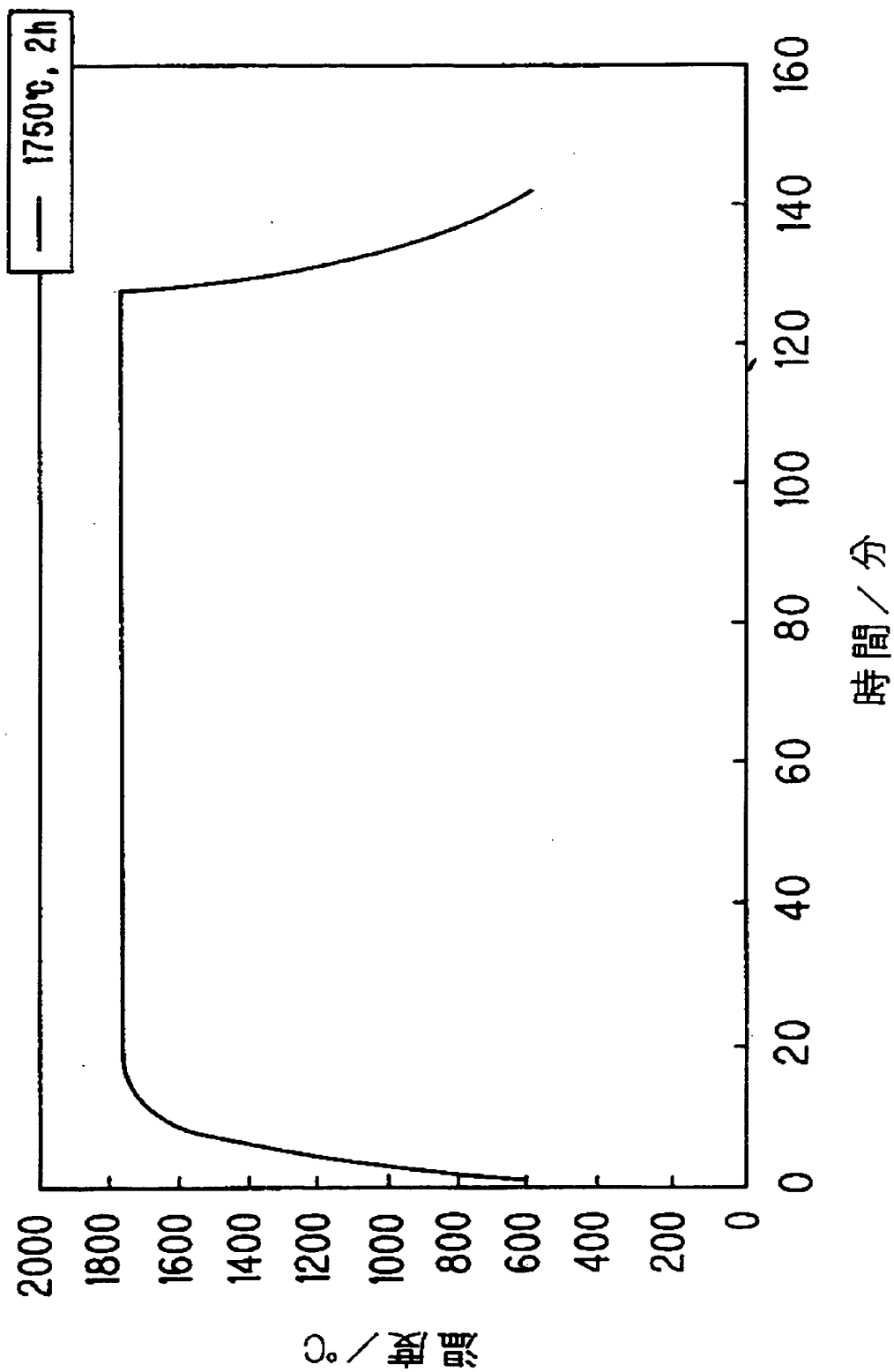
【図 38】



【図 39】



【図 40】



【図 41】

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
※	3015	2010	1005	3030	2015	2010	1005	05025	05025	0505
CdO	11.6	8.3	3.1	9.7	7.9	11.3	6.1	2.2	3.26	3.2
Si ₃ N ₄	29.4	42.9	63.6	22.2	39.1	42.9	63.6	79.0	79.0	75.9
AlN	52.9	42.9	27.3	55.6	44.6	42.9	27.3	15.8	15.8	17.2
Al ₂ O ₃	0	0	0	5.6	2.4	0	0	0	0	1.72
Eu ₂ O ₃	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	1.5	1.5	1.5	1.0	1.0
Eu/Cd	0.51	0.72	1.9	0.62	0.76	0.27	0.49	1.4	0.61	0.63
Eu %	34	42	66	38	43	21	33	57	38	39

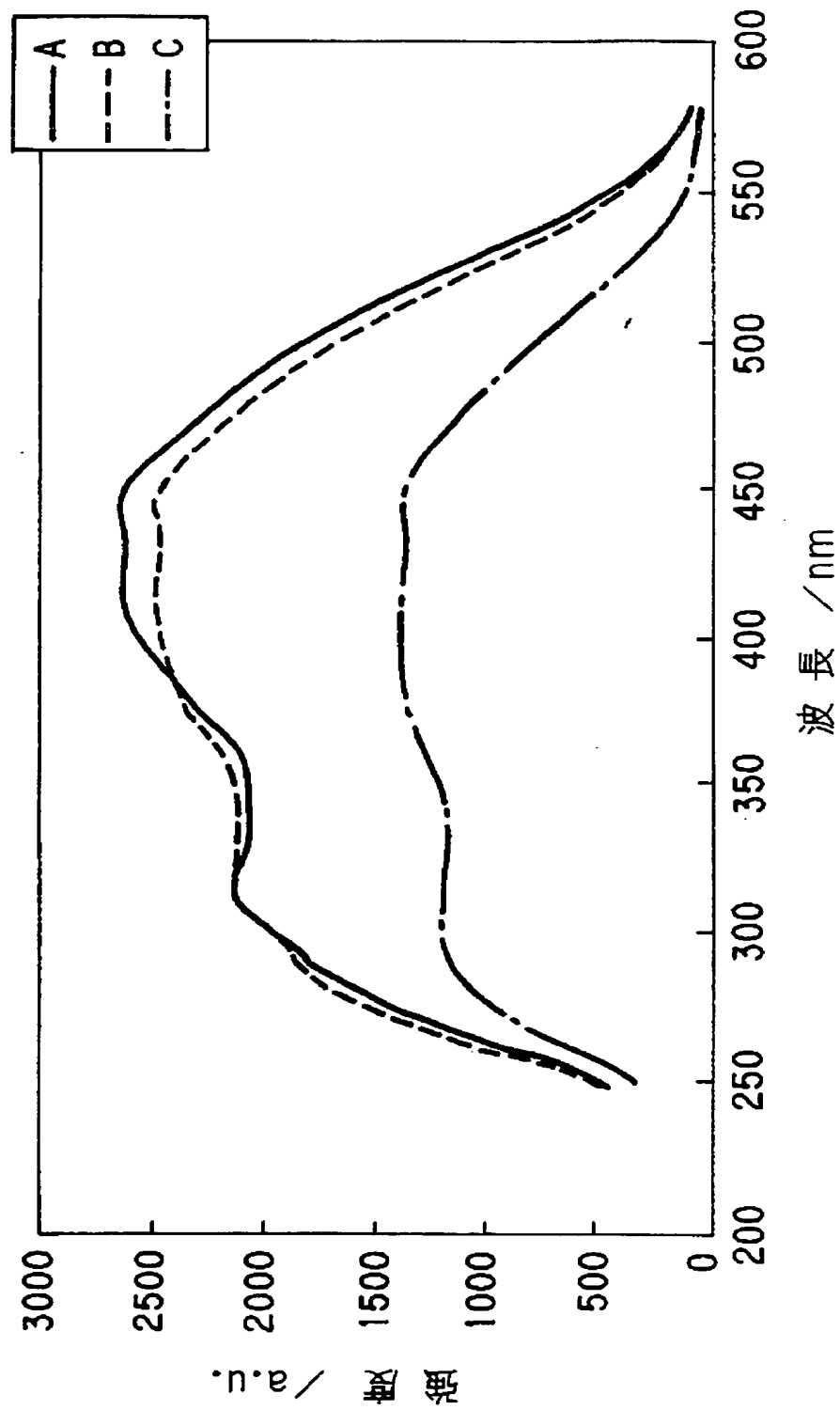
	K	L	M	N
※	3015	2613	2010	2010
CdO	15.7	14.5	12.3	11.9
Si ₃ N ₄	29.4	34.2	42.9	42.9
AlN	52.9	49.4	42.9	42.9
Al ₂ O ₃	0	0	0	0
Eu ₂ O ₃	1.0	1.0	1.0	1.2
Eu/Cd	0.13	0.14	0.16	0.20
Eu %	11	12	14	17

【図 4 2】

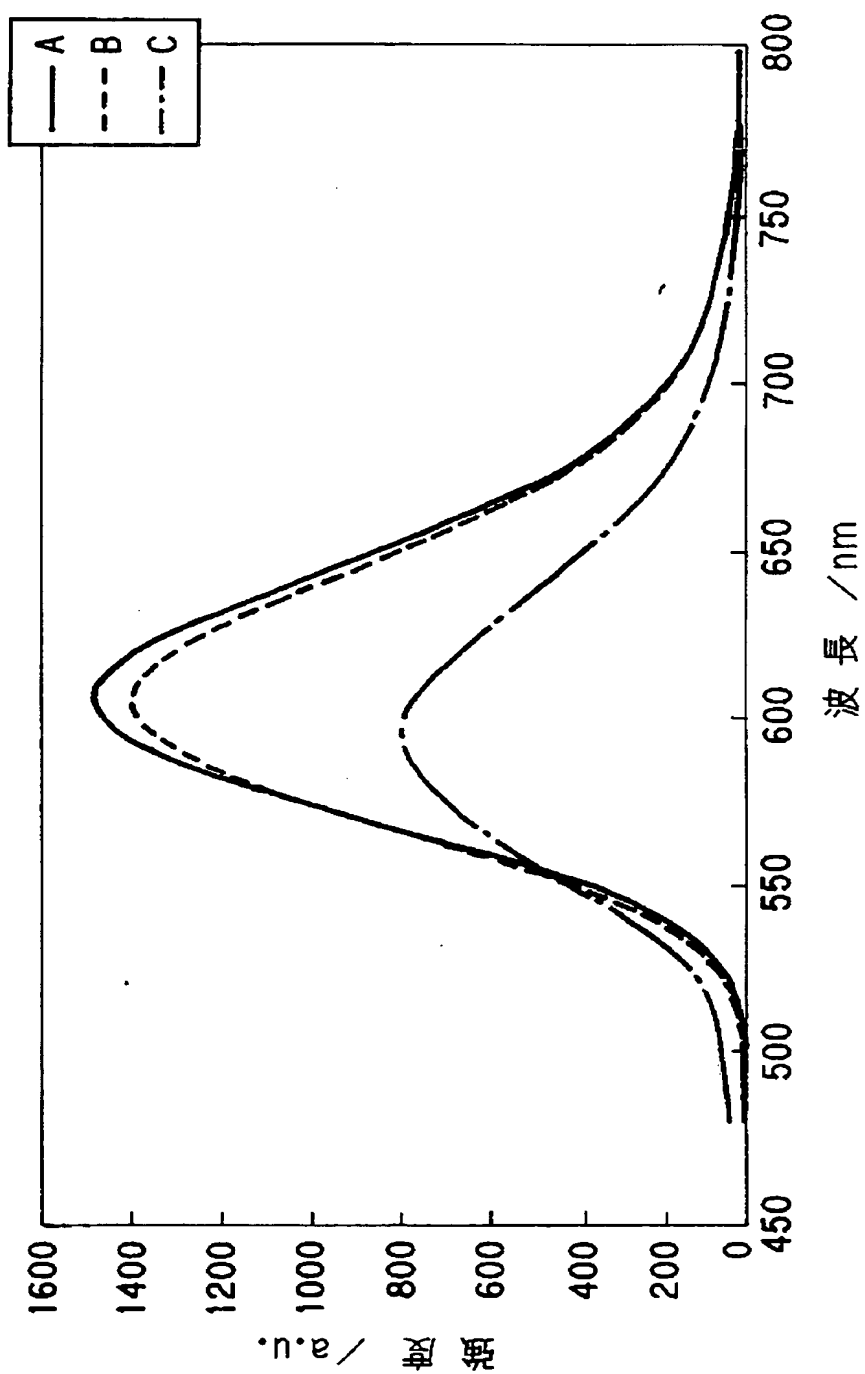
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
※	3015	2010	1005	3030	2015	2010	1005	05025	05025	0505
Ca	3.3	2.0	0.6	2.9	1.9	2.7	1.2	0.4	0.5	0.5
Al	15.1	10.3	5.2	20.3	12.2	10.3	5.3	2.6	2.7	3.5
Si	25.2	30.8	36.6	20.2	28.9	30.9	36.7	39.7	39.8	38.9
Eu	1.7	1.4	1.2	1.8	1.5	0.7	0.6	0.5	0.3	0.3
O	5.9	4.1	2.3	10.8	5.9	3.8	2.0	1.1	1.1	1.9
N	48.7	51.4	54.1	43.9	49.5	51.5	54.2	55.6	55.7	54.8

	K	L	M	N
※	3015	2613	2010	2010
Ca	4.5	3.9	3.0	2.9
Al	15.2	13.3	10.3	10.3
Si	25.3	27.6	31.0	30.9
Eu	0.6	0.5	0.5	0.6
O	5.4	4.7	3.7	3.7
N	49.0	50.0	51.6	51.6

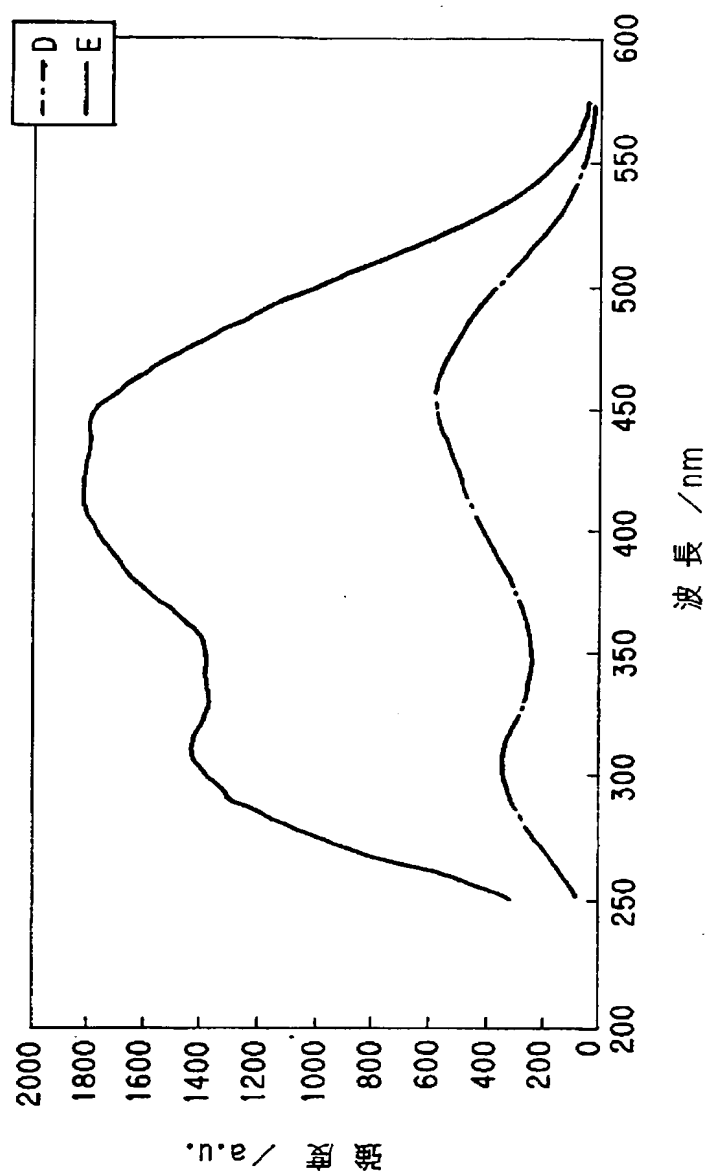
【図 43】



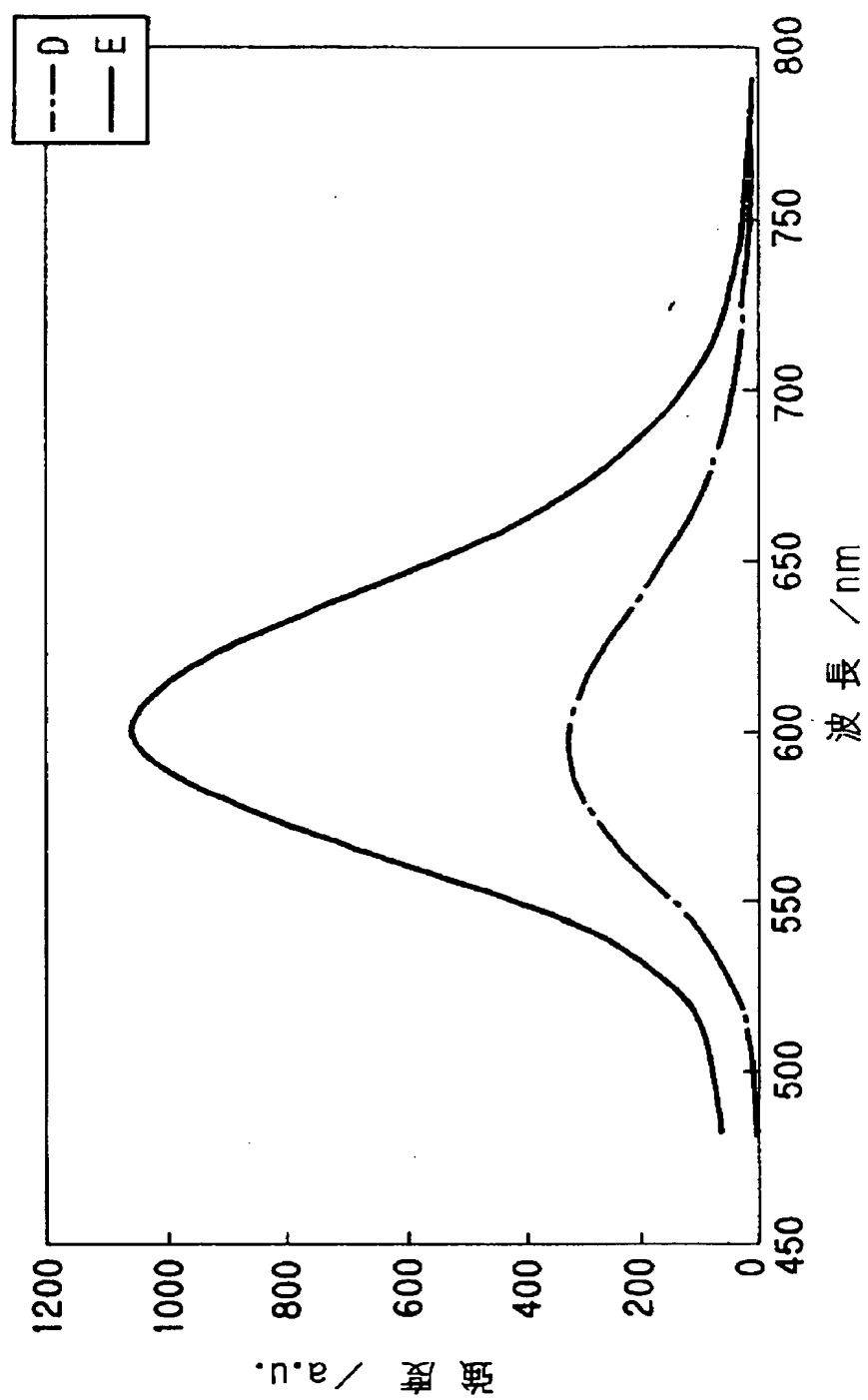
【図 44】



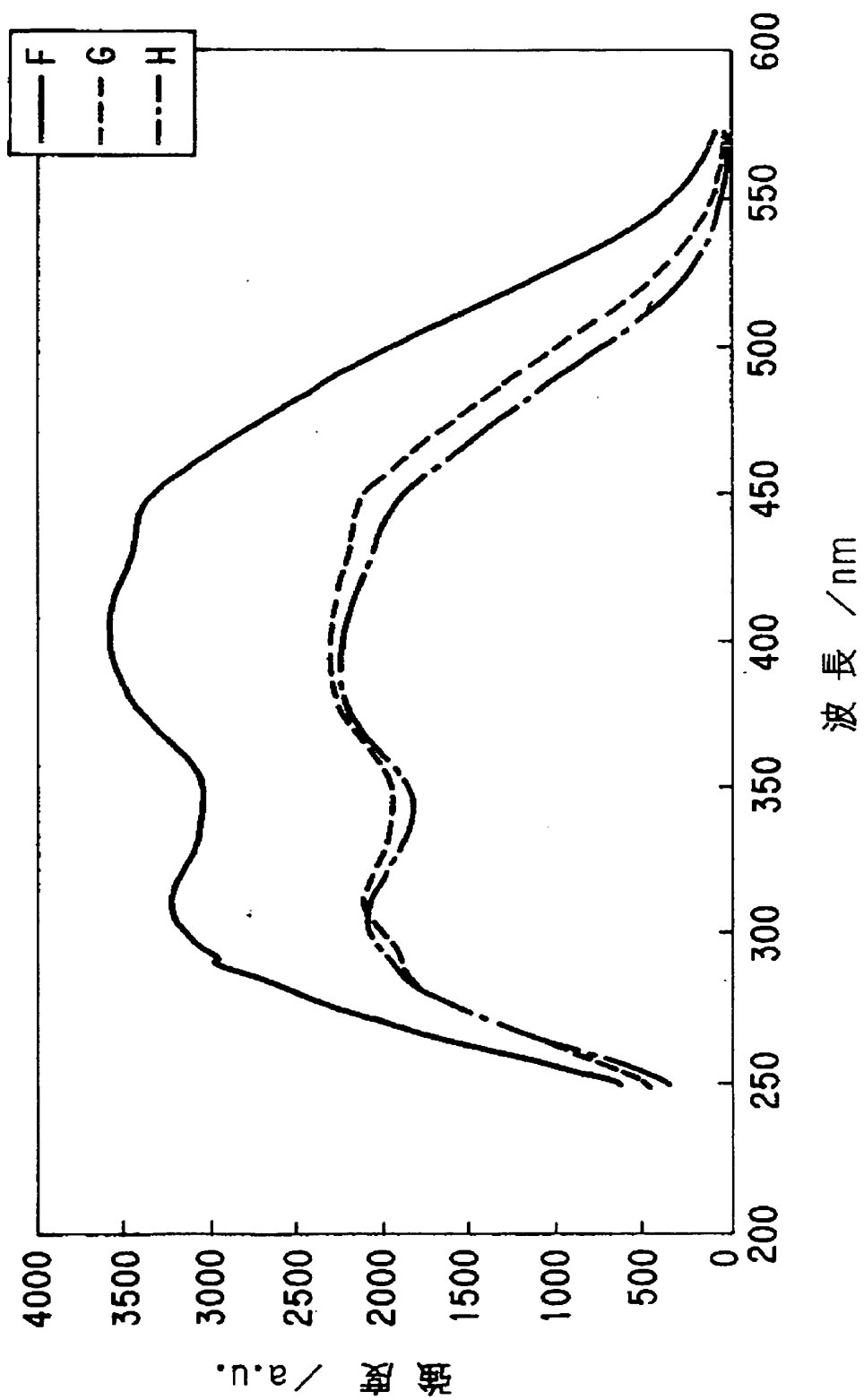
【図 45】



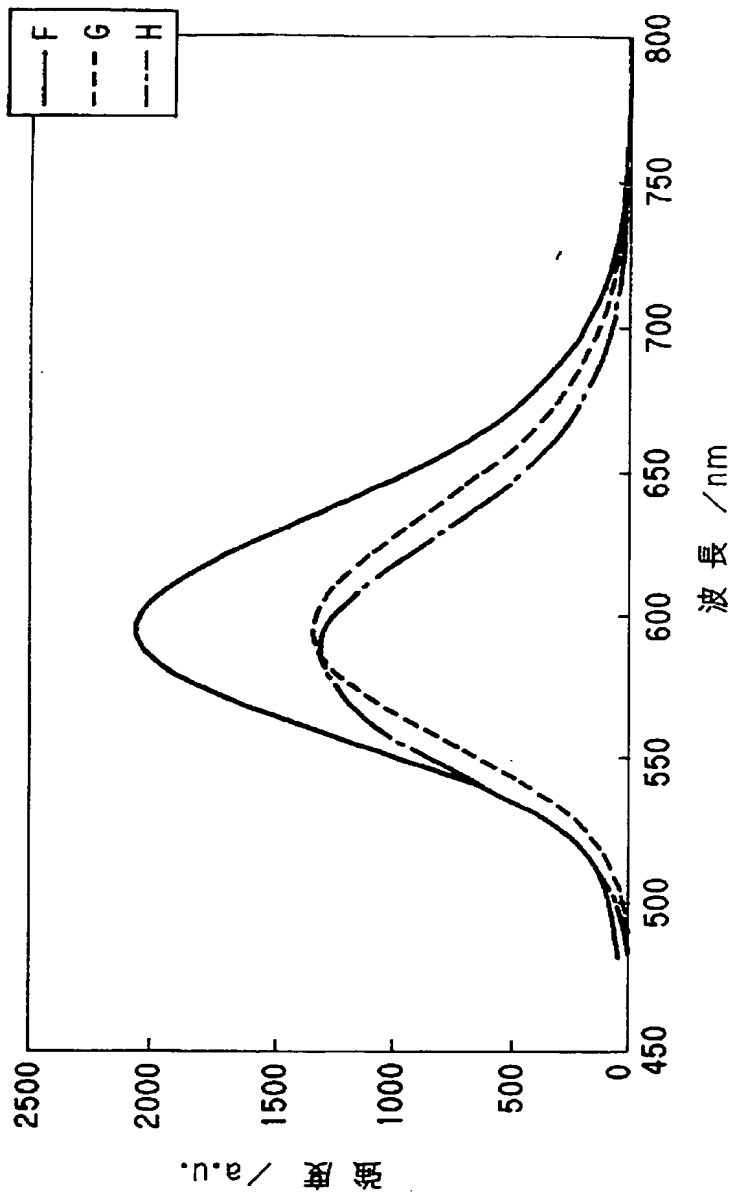
【図 46】



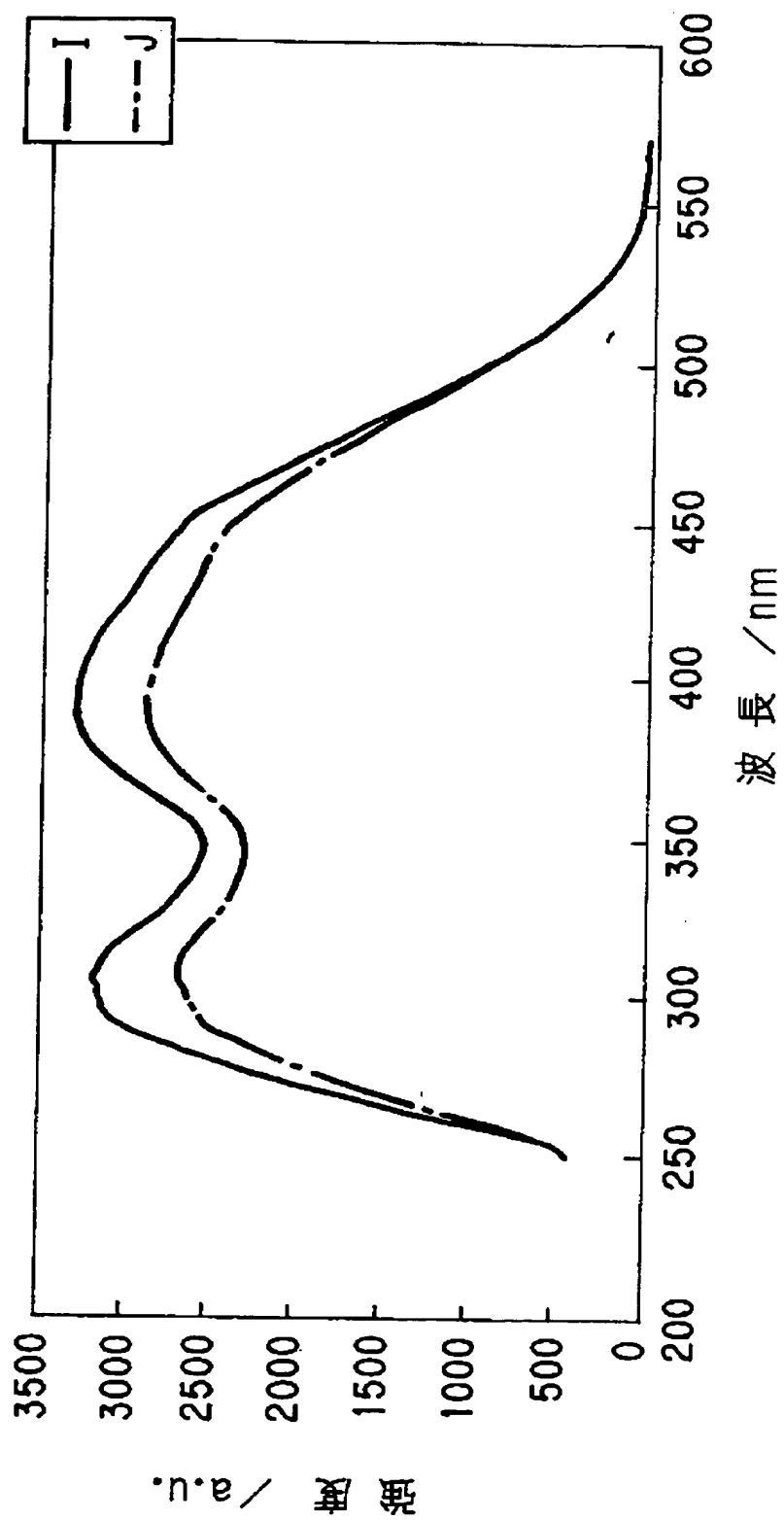
【図 47】



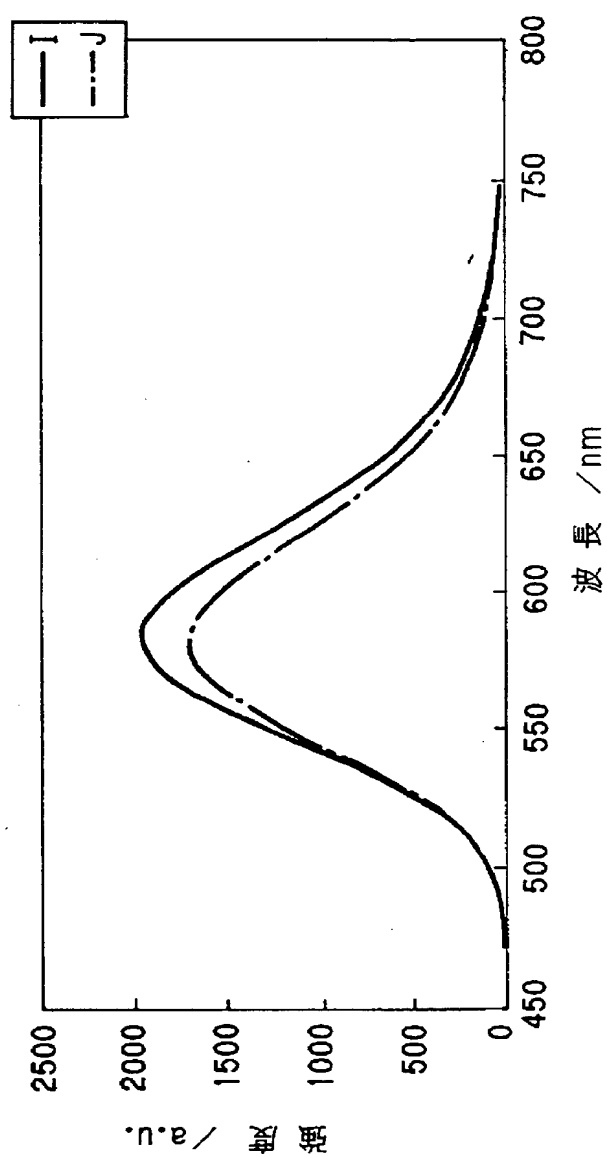
【図 4 8】



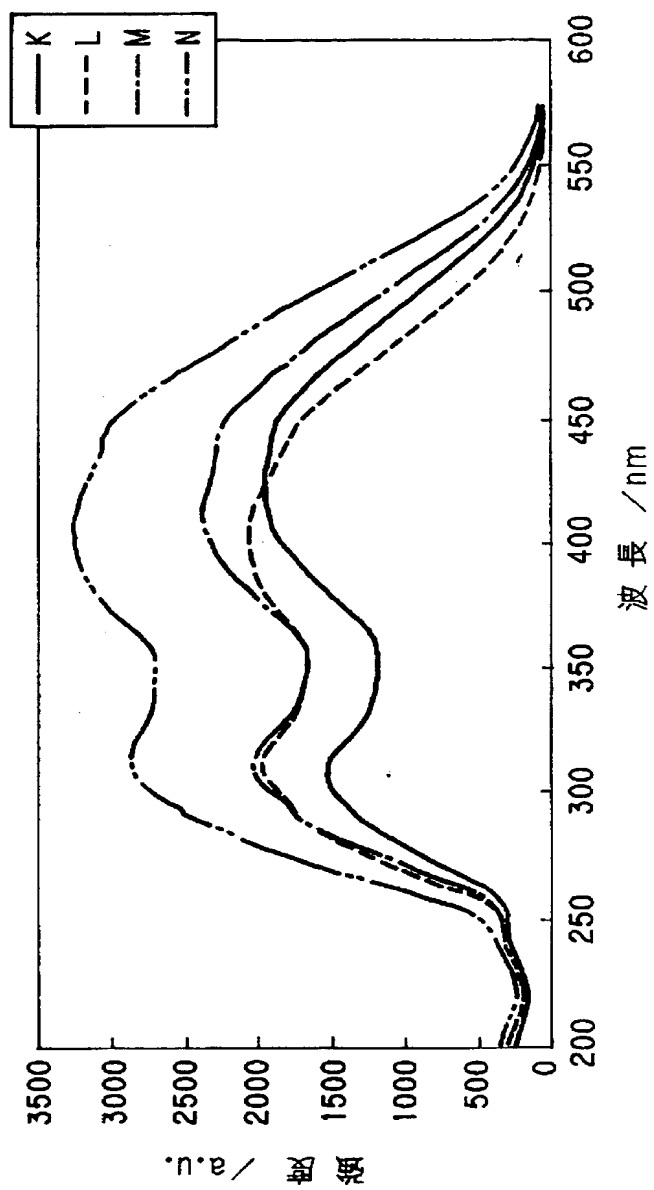
【図 4 9】



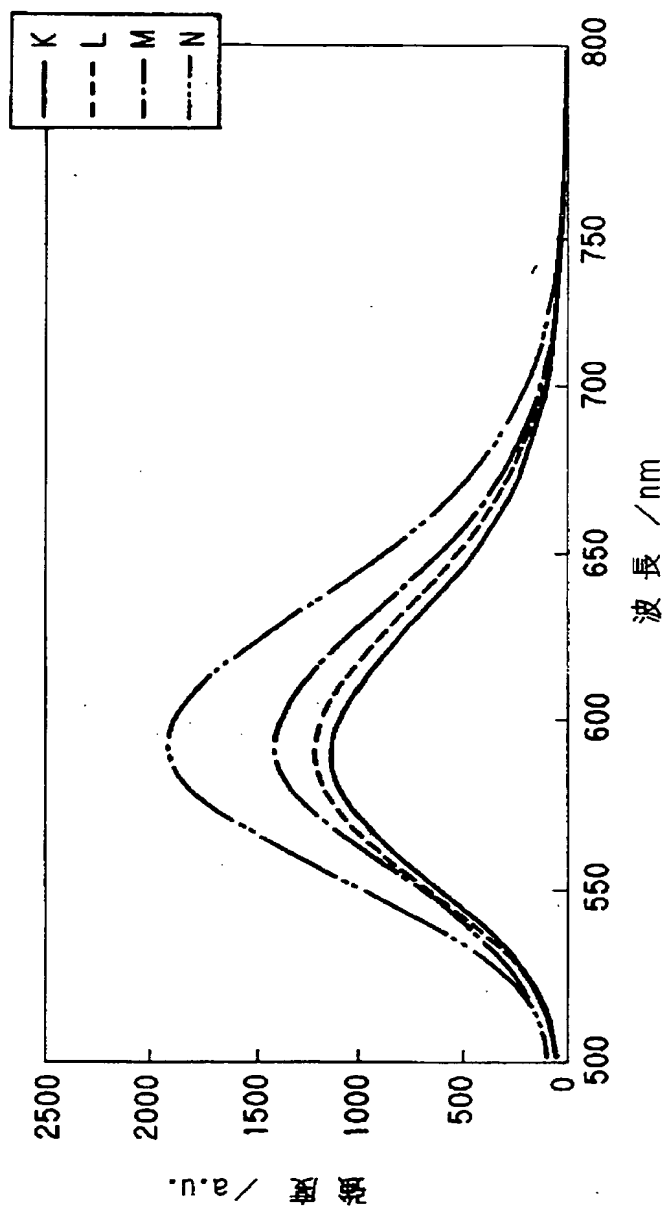
【図 50】



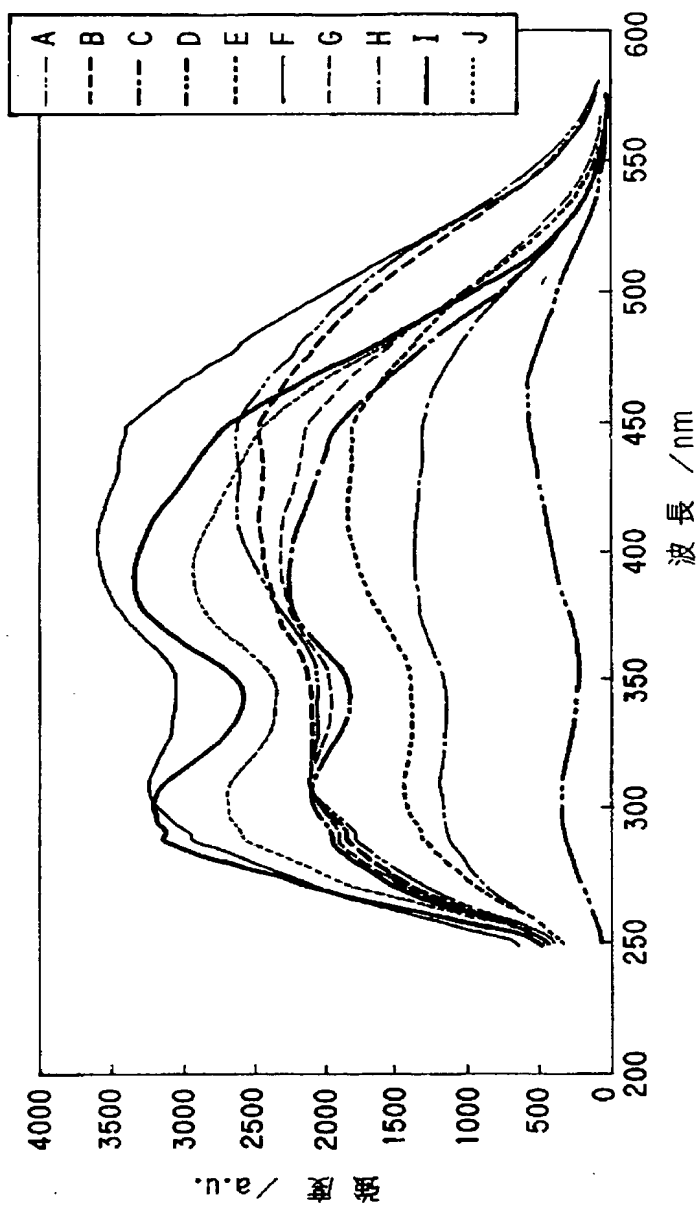
【図 5 1】



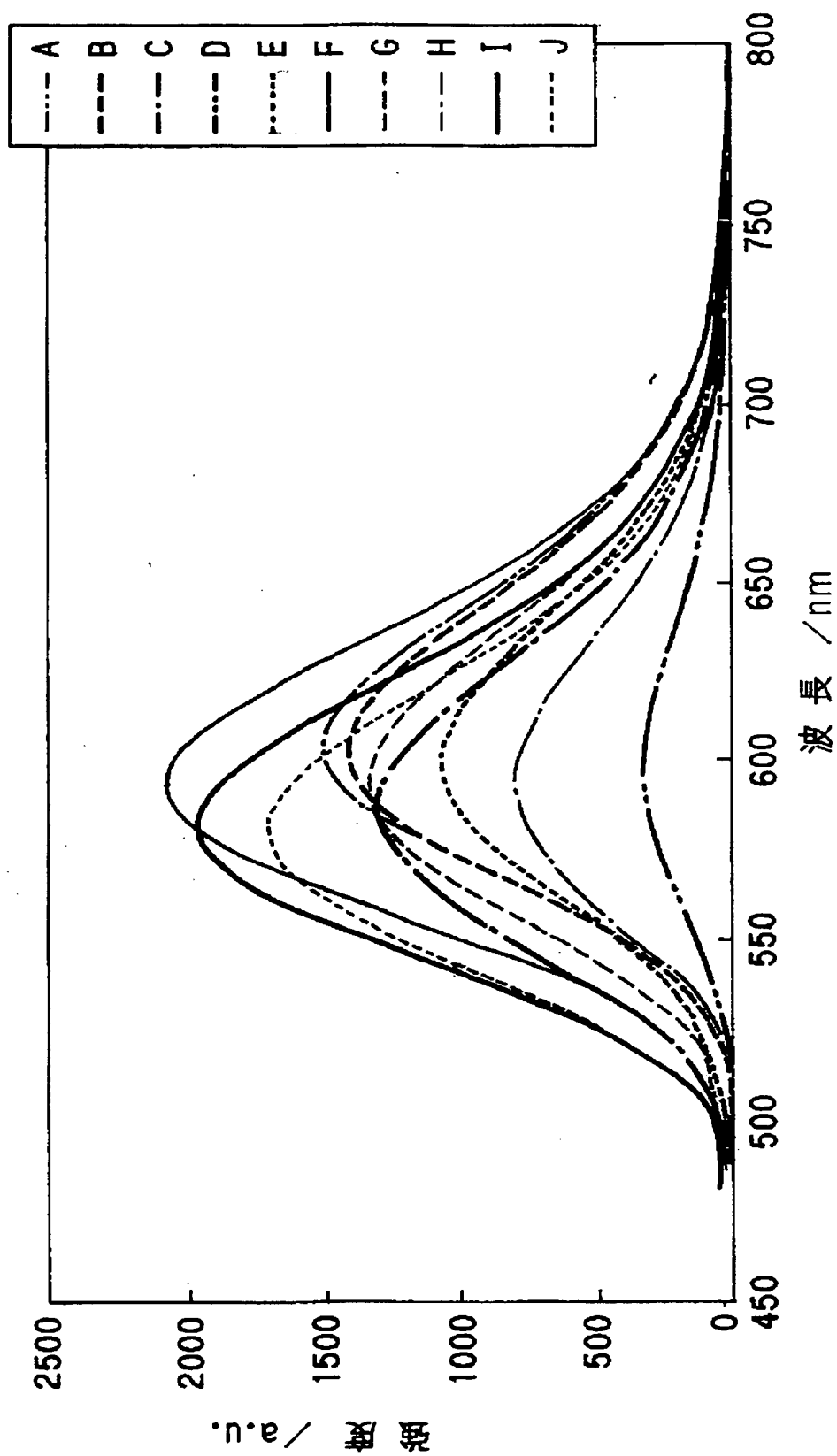
【図 52】



【図 5 3】

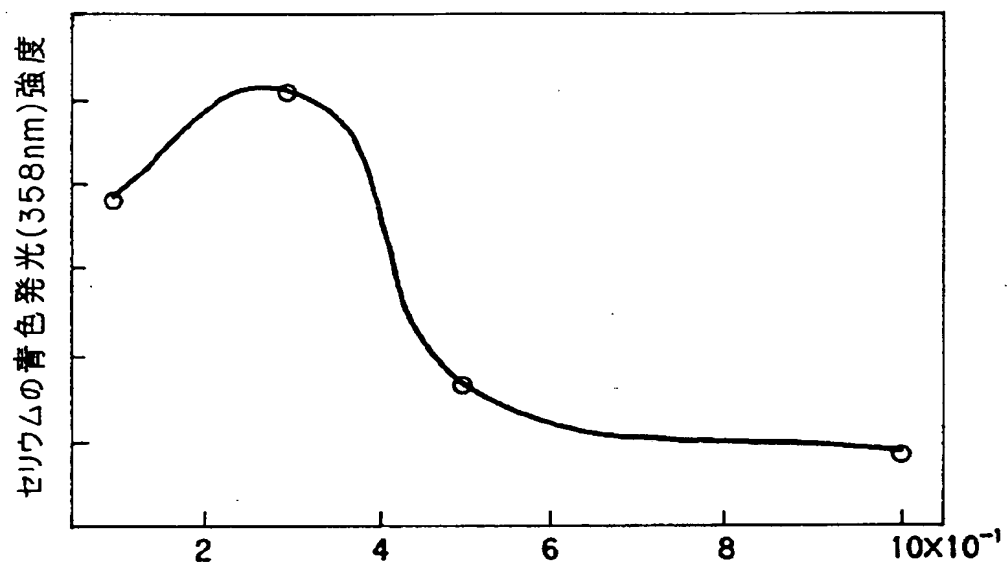


【図 5 4】

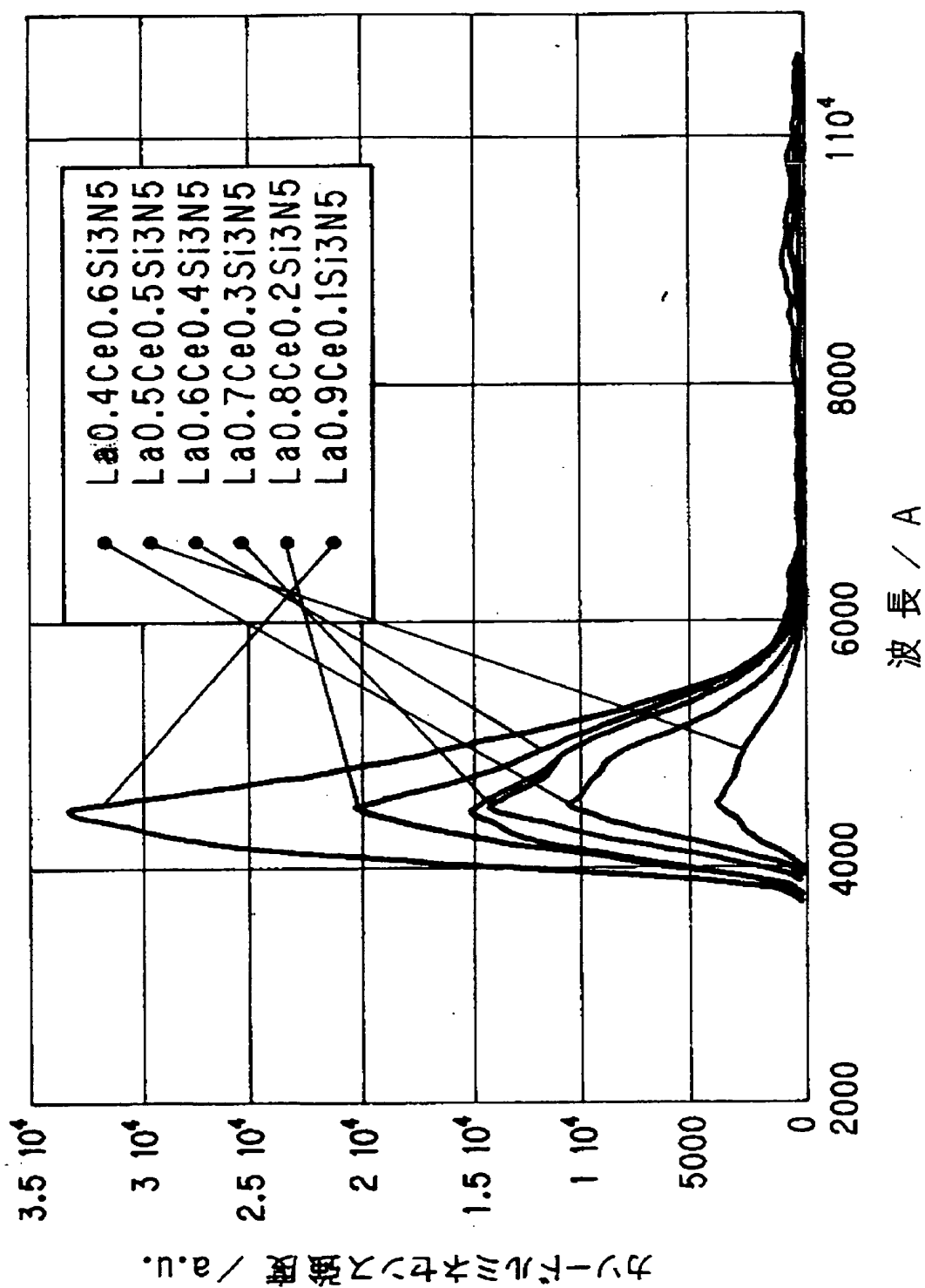


【図 5 5】

【図 56】



【図 57】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 通常の白色 L E D よりも赤色を鮮やかに発色する（赤色の演色性を高くする）ことができる発光装置を提供する。

【解決手段】 リードフレーム 3 0 に設けられたカップ部 3 3 に接着剤 2 0 により発光素子 1 0 がマウントされ、この発光素子 1 0 の p 電極及び n 電極にリードフレーム 3 0、3 1 に接続されたワイヤ 4 0、4 1 がボンディングされ、また、カップ部 3 3 に、蛍光体 3 6 を一様に分散させたエポキシ樹脂 3 5 が充填され、この発光素子 1 0、リードフレーム 3 0、3 1 の一部、及びワイヤ 4 0、4 1 が、エポキシ樹脂からなる封止レジン 5 0 により封止されて成る。この L E D 1 は、発光波長が 3 6 0 n m ～ 5 5 0 n m の範囲にある発光素子 1 0 と、希土類元素を賦活させた酸窒化物、またはセリウムイオンを賦活したランタン窒化ケイ素による蛍光体 3 6 とを備え、発光素子 1 0 の光の一部を蛍光体 3 6 により波長変換して放出する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 4 9 2 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 4 1 4 6 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地

氏 名

豊田合成株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 4 9 2 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 1 0 2 3 2 3 8]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

茨城県つくば市千現一丁目 2 番 1 号

氏 名

独立行政法人物質・材料研究機構